THERMODYNAMICS AND AN INTRODUCTION TO THERMOSTATISTICS

Herbert B Callen

Erros de digitação e de português favor comunicar ...

28 de Março de 2009

Conteúdo

1 O PROBLEMA E OS POSTULADOS **4**

1.1 A natureza temporal de medidas macroscópicas 4

1.2 A natureza espacial de medidas macroscópicas 5

1.3 A composição de sistemas termodinâmicos 7

1.4 A energia interna 9

1.5 Equilíbrio termodinâmico 10

1.6 Paredes e vínculos 12

1.7 Mensurabilidade da energia 13

1.8 Definicão quantitativa de calor – unidades 15

1.9 O problema básico da termodinâmica 22

1.10 Os postulados da máxima entropia 23

2 AS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO **29**

2.1 Parâmetros intensivos 29

2.2 Equações de estado 30

2.3 Parâmetros intensivos entrópicos 33

2.4 Equilíbrio térmico – temperatura 35

2.5 Concordância com o conceito intuitivo de temperatura 37

2.6 Unidades de temperatura 38

2.7 Equilíbrio mecânico 41

2.8 Equilíbrio com respeito ao fluxo de matéria 44

2.9 Equilíbrio químico 46

3 ALGUMAS RELAÇÕES FORMAIS E EXEMPLOS DE SISTEMAS **49**

3.1 A equação de Euler 49

3.2 A relação de Gibbs-Duhem 50

3.3 Resumo da estrutura formal 52

3.4 O gás ideal simples e gases ideáis simples multicomponentes 55

3.5 O fluido ideal de van der Waals . . . 62
3.6 Radiação eletromagnética . . . 66
3.7 A tira de elástico . . . 67
3.8 Variáveis sem vínculos; sistemas magnéticos . . . 68
3.9 Capacidade calorífica molar e outras derivadas . . . 70

4 SISTEMAS REVERSÍVEIS E O TEOREMA DO MÁXIMO TRABALHO 77
4.1 Processos possíveis e impossíveis . . . 77
4.2 Processos quase-estáticos e reversíveis . . . 80
4.3 Tempos de relaxação e irreversibilidade . . . 85
4.4 Fluxo de calor: sistemas acoplados e reversão de processos . . . 86
4.5 O teorema do trabalho máximo . . . 88
4.6 Coeficientes de máquina, refrigerador, e o desempenho de bombeio de calor . . . 99
4.7 O ciclo de Carnot . . . 103
4.8 Mensurabilidade da temperatura e da entropia . . . 107
4.9 Outros critérios de performance de máquina; potência produzida e "máquinas reversíveis . . . 109
4.10 Outros critérios de performance de máquinas; potência de saída e máquinas endoreversíveis . . . 111
4.11 Outros processos cíclicos . . . 114

5 FORMULAÇÕES ALTERNATIVAS E TRANFORMADAS DE LEGENDRE 117
5.1 O princípio de energia mínima . . . 117
5.2 Transformações de Legendre . . . 122
5.3 Potenciais termodinâmicos . . . 129
5.4 Funções de Massieu generalizadas . . . 134

6 O PRINCÍPIO DE EXTREMO NAS REPRESENTAÇÕES DA TRANSFORMADA DE LEGENDRE 136
6.1 O princípio de mínimo para os potenciais . . . 136
6.2 O potencial de Helmholtz . . . 139
6.3 A entalpia: O processo Joule-Thomson ou processo de estrangulamento (throttling) . . . 142
6.4 O potencial de Gibbs. Reações químicas . . . 149
6.5 Outros potenciais . . . 153
6.6 Compilações de dados empíricos; a entalpia de formação . . . 154
6.7 Os princípios de máximo para as funções de Massieu . . . 156

7 RELAÇÕES DE MAXWELL 158
7.1 As relações de Maxwell . . . 158

7.2 Um diagrama mnemônico da termodinâmica 160
7.3 Um procedimento para a redução de derivadas em sistemas de uma componente 162
7.4 Algumas aplicações simples 166
7.5 Generalizações: Sistemas magnéticas 175

8 ESTABILIDADE DE SISTEMAS TERMODINÂMICOS 179
8.1 Estabilidade intrínseca de sistemas termodinâmicos 179
8.2 Condições de estabilidade para potenciais termodinâmicos 182
8.3 Consequências físicas da estabilidade 184
8.4 O princípio de Le Chatelier: o efeito qualitativo das flutuações 185
8.5 O pprincípio de Le Chatelier-Braun 186

9 TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM 189
9.1 Transições de fase de primeira ordem em sistena de uma componente 189
9.2 A descontinuidade na entropia – calor latente 194
9.3 A inclinação da curva de coexistência; a equação de Cayperon 196
9.4 Isotermas instàveis e transições de primeira ordem 200
9.5 Atributos gerais de transições de fase de primeira ordem 206
9.6 Transições de primeira ordem em sistemas de multicomponentes – regra de fase de Gibbs 207
9.7 Diagramas de fases para sistemas binários 211

10 FENÔMENOS CRÍTICOS 215
10.1 Termodinâmica na vizinhança do ponto crítico 215
10.2 Divergência e estabilidade 219
10.3 Parâmetros de ordem e expoentes críticos 221
10.4 Teoria clássica na região crítica: a teoria de Landau 222
10.5 Raízes do problema no ponto crítico 226
10.6 Scaling e universalidade 228

11 O POSTULADO DE NERNST 231
11.1 O postulado de Nernst, e o princípio de Thomsen e Bertholot 231

Capítulo 1

O PROBLEMA E OS POSTULADOS

1.1 A natureza temporal de medidas macroscópicas

Talvez a característica mais marcante da matéria macroscópica seja a inacreditável simplicidade com que pode ser caracterizada. Vamos a uma farmácia e pedimos um litro de álcool etílico, e esta escassa especificação é pragmaticaticamente suficiente. Entretanto do ponto de vista atômico, especificamos muito pouco. Uma caracterização matemática completa do sistema vincularia a especificação de coordenadas e momentos para cada molécula na amostra, mais diversas variáveis adicionais descritivas dos estados internos de cada molécula – aproximadamente 10^{23} coordenadas atômicas, ou combinações lineares delas, todas, exceto umas poucas, são macroscopicamente irrelevantes. As poucas pertinentes aparecem como *coordenadas macroscópicas*, ou “coordenadas termodinâmicas"

Como todas as ciências, a termodinâmica é uma descrição dos resultados a serem obtidos em tipos específicos de medidas. O caráter das medidas contempladas dita as variáveis descritivas apropriadas; estas variáveis, por sua vez, ordenam o alcance e a estrutura da teoria termodinâmica.

A chave para a simplicidade das descrição macroscópica, e o critério para a escolha das coordenadas termodinâmicas, estão em dois atributos das medidas macroscópicas. *Medidas macroscópicas são extremamente lentas nas escalas atômicas de tempo, e elas são extremamente grosseiras nas escalas atômicas de distância*.

Enquanto uma medida macroscópica está sendo feita, os átomos de um sistema estão executando movimentos extremamente rápidos e complexos. Para medir o comprimento de uma barra de metal podemos calibrá-lo em termos do comprimento de onda da luz amarela, imaginando algum arranjo pelo qual a reflexão nas extremidades da barra produza franjas de interferência. Estas franjas são então fotografadas e contadas. A duração da medida é determinada pela velocidade do obturador da câmara – tipicamente da ordem de um centésimo de segundo. Mas o período de vibração característico dos átomos nas extremidades da barra é da ordem de 10^{-15} segundos!

Uma observação macroscópica não pode responder aquelas miríades de coordenadas atômicas que variam no tempo com períodos atômicos típicos. *Apenas aquelas poucas combinações de coordenadas atômicas que são essencialmente independentes do tempo serão macroscopicamente observáveis*.

A palavra *essencialmente* é uma qualificação importante. De fato somos capazes de observar processos macroscópicos que são quase, mas não completamente, independentes do tempo. Com modesta dificuldade podemos

observar processos com escalas de tempo da ordem de 10^{-7} s ou menos. Tais processos observáveis são ainda enormemente lentos relativo a escala atômica de 10^{-15} s. É racional então primeiro considerar o caso *limite* e construir uma teoria de fenômenos independentes do tempo. Tal teoria é a termodinâmica

Por definicão, sugerida pela natureza das observações macroscópicas, a termodinâmica descreve apenas estados estáticos de sistemas macroscópicos.

De todas as 10^{23} coordenadas atômicas, ou combinações delas, apenas uma poucas são independentes do tempo.

Quantidades sujeitas a princípios de conservação são candidatos mais óbvios a coordenadas termodinâmicas independentes do tempo: a energia, cada componente do momento total, e cada componente do momento angular total do sistema. Mas existem outras coordenadas termodinâmicas independentes do tempo, que enumeraremos após explorar a natureza *espacial* das medidas macroscópicas.

1.2 A natureza espacial de medidas macroscópicas

Medidas macroscópicas não são apenas extremamente lentas na escala atômica de tempo, mas são correspondentemente grosseiras comparada as escalas atômicas de distâncias. Investigamos sempre nossos sistemas com "instrumentos grosseiros". Assim uma observação ótica tem um poder de resolução definido pelo comprimento de onda da luz, que é da ordem de 1000 distâncias interatômicas. O menor volume resolvível contém aproximadamente 10^9 átomos! *observações macroscópicas sentem apenas médias espaciais não definidadas das coordenadas atômicas*.

Os dois tipos de média implícitos em observações macroscópicas juntas levam a enorme redução no número de variáveis pertinentes, das 10^{23} coordenadas atômicas iniciais para o notavelmente pequeno número de coordenadas termodinâmicas. A maneira de redução pode ser ilustrada esquematicamente considerando um sistema modelo simples, como mostrado na fig. (1.1). O sistema modelo consiste não de 10^{23} átomos, mas de apenas 9. Estes átomos estão espaçados ao longo de uma linha unidimensional, vinculados a moverem-se apenas ao longo desta linha e interagem por forças lineares (como se conectados por molas).

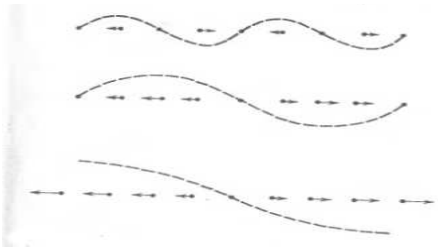


Figura 1.1: *Três modos normais de oscilação em um sistema modelo de nove átomos. Os comprimentos de onda dos três modos são quatro, oito e dezeseis distâncias interatômicas. As curvas tracejadas são representações transversas dos deslocamentos longitudinais.*

Os movimentos dos átomos individuais são fortemente acoplados, de modo que os átomos tendem a se mover em padrões organizados chamados os *modos normais*. Três de tais modos normais de movimento estão indicados

esquematicamente na fig. (1.1). As setas indicam os deslocamentos dos átomos em um momento particular; os átomos oscilam para trás e para a frente, e metade de ciclo mais tarde todas as setas serão invertidas.

Em vez de descrever os estados atômicos do sistema especificando a posição de cada átomo, é mais conveniente (e matematicamente equivalente a) especificar a amplitude instantânea de cada modo normal. Estas amplitudes são chamadas *modos normais*, e o número de coordenadas normais é exatamente igual ao número de coordenadas atômicas.

Em um sistema “macroscópica"composto de apenas nove átomos não existe distinção precisa entre observações “macroscópica"e atômicas. Para o propósito de ilustração contudo, imaginamos uma observação como um tipo de observação “mal definida"com baixo poder de resolução; a discretização espacial de medidas macroscópicas é qualitativamente análogo à observação visual do sistema através de espetáculos que são de algum modo fora de foco. Em tal observação a estrutura fina dos dois primeiros modos na fig. (1.1) é não resolvível, e estes modos são tornados não observáveis e macroscopicamente irrelevantes. O terceiro modo, contudo, corresponde a uma expansão líquida relativamente homogênea (ou contração) do sistema todo. Diferente dos primeiros dois modos, é facilmente observável através de “espetáculos borrados". A amplitude deste modo descreve o comprimento (ou volume, em três dimensões) do sistema. *O comprimento (ou volume) permanece como uma variável termodinâmica, não destruída pela média espacial, devido a sua estrutura espacialmente homogênea (comprimentos de onda longos).*

A média temporal associada com medidas macroscópicas aumentam estas considerações. Cada um dos modos normais do sistema possui uma frequência característica, a frequência sendo menor para modos de comprimentos de onda maiores. A frequência do terceiro modo normal na fig. (1.1) é o mais baixo daqueles mostrados, e se fosse considerar sistemas com número de átomos muito grande, a frequência do modo com o comprimento de onda mais longo aproximaria-se de zero (por razões a ser explorado mais completamente no capítulo 21). Assim todos os modos com comprimentos de onda curtos são perdidos na média temporal, mas *o modo com comprimento de onda longo correspondente ao “volume"é tão lento que sobrevive a média temporal bem como a média espacial*.

Este exemplo simples ilustra um resultado muito geral. Do enorme número de coordenadas atômicas, umas muito poucas, com propriedades de simetria únicas, sobrevivem as médias estatísticas associadas com uma transição a uma descrição macroscópica. Certas destas coordenadas que sobrevivem são de natureza mecânica – elas são volume, parâmetros descritivos da forma (componentes de tensão elástica), e os assemelhados. Outras coordenadas que sobrevivem são de natureza elétrica – elas são os momentos dipolo elétrico, momentos de dipolos magnéticos, vários momentos de multipolo, e assemelhados. *O estudo da mecânica (incluindo a elasticidade) é o estudo de um conjunto de coordenadas que sobrevivem. A eletricidade (incluindo a eletrostática, magnetostática e o ferromagnetismo) é o estudo de um outro conjunto de coordenadas que sobrevivem.*

Termodinâmica, em contraste, está preocupada com as consequências macroscópicas das miríades das coordenadas atômicas que, em virtude da discretização grosseira das observações macroscópicas, não aparecem explicitamente em uma descrição macroscópica de um sistema.

Entre as muitas consequências dos modos atômicos “ocultos"de movimento, o mais evidente é a habilidade destes modos agirem como um reservatório de energia. Energia transferida via um “modo mecânico"(isto é, algo

associado com uma coordenada macroscópica mecânica) é chamada *trabalho mecânico*. Energia transferida via um "modo elétrico"é chamado *trabalho elétrico*. Trabalho mecânico é exemplificado pelo termo $-PdV$ (P é a pressão, V é o volume), e o trabalho elétrico é dado pelo termo $-E_e d\wp$ (E_e é campo elétrico, $\wp$ é o momento de dipolo elétrico). Estes termos de energia e vários outros termos do trabalho mecânico e elétrico são tratados completamente nas referências mecânico e elétrico padrões. *Mas é igualmente possível transferir energia via os modos atômicos ocultos de movimento bem como via aqueles que acontecem ser macroscopicamente observáveis*. Uma transferência de energia via os modos atômicos ocultos é chamado *calor*. Naturalmente esta caracterização descritiva de calor não é uma base suficiente para o desenvolvimento formal da termodinâmica, e logo formularemos uma definicão operacional apropriada.

Com esta perspectiva contextual procederemos com certas definições e convenções necessárias para o desenvolvimento teórico.

1.3 A composição de sistemas termodinâmicos

A termodinâmica é um assunto de grande generalidade, e aplicável a sistemas de estrutura elaborada com todas as espécies de propriedades complexas mecânicas, elétricas e térmicas. Vamos focalizar nossa atenção principalmente nas propriedades térmicas. Portanto é conveniente idealizar e simplificar as propriedades mecânicas e elétricas dos sistemas que estudaremos inicialmente. Similarmente, em mecânica, consideramos sistemas descarregados e despolarizados; enquanto que em eletricidade, consideraremos sistemas com nenhuma compressibilidade elástica ou outros atributos mecânicos. A generalidade de qualquer assunto não é essencialmente reduzida por esta idealização, e após o conteúdo separado de cada assunto ter sido estudado é uma tarefa simples combinar as teorias para tratar simultaneamente sistemas de propriedades elétricas e mecânicas complicadas. Similarmente, em nosso estudo da termodinâmica idealizamos nossos sistemas de modo que suas propriedades elétricas e mecânicas sejam quase trivialmente simples. Quando o conteúdo essencial da termodinâmica tiver assim sido desenvolvido, é novamente um assunto simples estender a análise de sistemas com estruturas mecânicas e elétricas relativamente complicadas. O ponto essencial a ser frisado é que as restrições sobre os tipos de sistemas considerados nos vários capítulos seguintes não são limitações básicas sobre a generalidade da teoria termodinâmica mas são meramente adotadas por simplicidade de exposição.

Restringiremos (temporariamente) nossa atenção a *sistemas simples*, definidos como *sistemas que são macroscopicamente homogêneos, isotrópicos, e decarregados, que sejam grandes o suficiente de modo que efeitos de superfície podem ser desprezados, e que não estejam sob a ação de campos elétricos, magnéticos, ou gravitacionais*.

Para tais sistemas simples não existem coordenadas elétricas macroscópicas de qualquer natureza. O sistema está descarregado e não possui momentos de dipolo, de quadrupolo, ou momentos de ordem superior. Todos os componentes de tração elástica e outros parâmetros mecânicos são nulos. O volume V permanece como um parâmetro mecânico relevante. Além do mais, um sistema simples possui uma *composição química* definida que deve ser descrita por um conjunto apropriado de parâmetros. Um conjunto razoável de parâmetros de composição são os números de

moléculas em cada um dos componentes quimicamente puros dos quais o sistema é uma mistura. Alternativamente, para obter números de tamanhos mais convenientes, adotamos o número de mol, definido como o número presente de cada tipo de molécula divido ao número de Avogadro ($N_A = 6.02217 \times 10^{23}$).

Esta definicão do número de moles refere-se explicitamente ao “número de moléculas"e portanto está fora da fronteira da física puramente macroscópica. Uma definicão equivalente que evita a referência às moléculas simplesmente designa 12 gramas como a massa molar do isótopo $^{1}2$C. A massa molar de outros isótopos são então definidas para permanecer na mesma razão como as “massas atômicas"convencionais, uma lista parcial das mesmas está dada na Tabela (1.1).

TABELA (1.1): Massas atômicas (g) de alguns elementos ocorrendo naturalmente (mistura de isotopos)[a]

[a] Como adotado pela International Union of Pure and Applied Chemistry, 1969

Se um sistema é uma mistura de r componentes químicos, as r razões $N_k/(\sum_{j=1}^{r} N_j)$ $(k = 1, 2, \ldots, r)$ são chamadas as *frações molares*. A soma de todas as r frações molares é a unidade. A quantidade $V/(\sum_{j=1}^{r} N_j)$ é chamado o *volume molar*.

Os parâmetros macroscópicos V, N_1, N_2, $\ldots$, N_r possuem uma propriedade comum que provarà ser completamente significante. Suponha que sejam dados dois sistemas idênticos e que agora consideremos estes dois sistemas juntos como um único sistema. O valor do volume para o sistema composto é então exatamente duas vezes o valor do volume para um subsistema simples. Parâmetros que possuem valores em um sistema composto igual a soma dos valores de cada um dos subsistemas são chamados parâmetros *extensivos*. parâmetros extensivos desempenham um papel chave através de toda a teoria termodinâmica.

PROBLEMAS

1.3-1. Um décimo de quilograma de NaCl e 0.15 Kg de açucar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) são dissolvidos em 0.50 kg de água pura. O volume do sistema termodinâmico resultante é 0.55×10^{-3} m^3. Qual são os números de moles das três componentes do sistema? Quais são as frações molares? Qual é o volume molar do sistema? é suficiente executar os cálculos apenas para dois dígitos significativos.

Resposta:

Fração molar de NaCl$= 0.057$

volume molar $= 18 \times 10^{-6}$ m^3/mol

1.3-2. Boro ocorrendo naturalmente possui uma massa atômica de 10.811 g. é uma mistura dos isótopos ^{10}B com uma

massa atômica de 10.0129 g e ^{11}B com uma massa atômica de 11.0093 g. Qual é a fração molar de ^{10}B na mistura?

1.3-3. Vinte centímetros cúbicos de álcool etílico (C_2H_5OH; densidade $= 0.79$ g/cm^3), álcool metílico (CH_3OH; densidade $= 0.81$ g/cm^3), e água (H_2O; densidade $= 1$ g/cm^3) são misturados juntos. Qual são os números de moles e as frações molares dos três componentes do sistema?

Resposta: frações molares $= 0.17, 0.26, 0.57$

1.3-4. Uma amostra de 0.01 kg é composta de 50% pela molécula H_2, 30% pela molécula HD (hidrogênio deuterado) e 20% pela molécula D_2. Que massa adicional de D_2 deve ser adicionada se a fração molar de D_2 na mistura final é para ser de 0.3?

1.3-5. Uma solução de açucar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em água é 20 % açucar por peso. Qual é a fração molar de açucar na solução?

1.3-6. Uma solução aquosa de um soluto não identificado possui uma massa total de 0.1029 hg. A fração molar do soluto é 0.1. A solução está diluída com 0.036 kg de água, após o que a fração molar do soluto é 0.07. Qual seria uma sugestão razoável como a identidade química do soluto?

1.3-7. Um décimo de kg de uma solução aquosa de HCl é poured em 0.2 kg de uma solução aquosa de NaOH. A fração da solução HCl foi 0.1, enquanto que a solução NOH foi 0.25. Quais são as frações molares das componentes na solução após a reação ter se esgotado?

Resposta: $x_{H_2O} = N_{H_2O}/N = 0.854$

1.4 A energia interna

O desenvolvimento do princípio da conservação da energia tem sido um dos mais significativos feitos na evolução da física. A presente forma do princípio não foi descoberta em uma tacada genial de discernimento mas foi lentamente e laboriosamente desenvolvido por dois séculos e meio. O primeiro reconhecimento de um princípio de conservação, por Leibniz em 1693, referia-se apenas à soma da energia cinética ($mv^2/2$ com a energia potencial (mgh) de uma massa mecânica pontual no campo gravitacional terrestre. Quando tipos adicionais de sistemas foram considerados a forma estabelecida do princípio da conservação repetidamente falhou, mas em cada caso foi possível revivê-lo pela adição de um novo termo matemático – uma “nova forma de energia". Assim a consideração de sistemas carregados necessitou a adição da *energia de interação Coulombiana* (Q_1Q_2/r) e eventualmente da energia do campo eletromagnético. Em 1905 Einstein estendeu o princípio da região relativística, adicionando tais termos como energia relativística da massa de repouso. Na década de 30 Enrico Fermi postulou a existência de uma nova partícula chamada o *neutrino* somemnte com o propósito de preservar o princípio da conservação da energia nas reações necleares. O princípio da conservação da energia é agora visto como um reflexo do fato (presumido) de que as leis fundamentais da física são as mesmas hoje como foram antigamente, ou como serão num futuro remoto; as leis da física são inalteradas

por um deslocamento na escala de tempo ($t \rightarrow t + constante$). Desta base para a conservação da energia teremos mais a dizer no capítulo 21. Agora simplesmente observamos que o princípio da conservação da energia é um dos princípios mais fundamental, mais geral e significativo da física teórica.

Vendo um sistema macroscópico como um aglomerado de um número enorme de elétrons e núcleos, interagindo com forças complexas porém definidas para as quais o princípio da conservação da energia aplica-se, concluimos que *sistemas macroscópicos possuem energias definidas e precisas, sujeitas a um princípio de conservação definido*. Isto é, agora aceitamos a existência de uma energia bem definida de um sistema termodinâmico como uma manifestação macroscópica de uma lei de conservação, altamente desenvolvido, testado em um grau de precisão extremo, e aparentemente de completa generalidade no nível atômico.

A justificativa precedente da existência de uma função energia termodinâmica é completamente diferente do método termodinâmico histórico. Por que a termodinâmica foi desenvolvida em grande parte antes que a hipótese atômica fosse aceita, a existência de uma função energia macroscópica conservativa tinha que ser demonstrada por meios puramente macroscópicos. Um passo significativo nesta direção foi dada por Conde Rumford em 1798 quando ele observou certos efeitos térmicos associados com a perfuração de canhões de metal. Sir Humphry Davy, Sadi Carnot, Robert Mayer, e, finalmente (entre 1840 e 1850), James Joule levaram os esforços iniciais de Rumford a sua fruição lógica. A história do conceito de calor como uma forma de transferência de energia não é superada como um estudo de caso no tortuoso desenvolvimento da teoria científica, como uma ilustração da quase insuperável inércia apresentada pela doutrina física estabelecida, e como uma magnífica história da ingenhosidade humana aplicada a um problema sutil e abstrato. O leitor interessado é remetido ao *The Early Development of the Concepts os Temperature and Heat* por D. Roller (Havard University Press, 1950) ou a qualquer trabalho padrão sobre a história da física.

Embora não tenhamos recorrido explicitamente aos experimentos de Rumford e Joule a fim de justificar nosso postulado da existência de qualquer função energia, faremos referência a elas na seção (1.7) em nossa discussão da *mensurabilidade* da energia termodinâmica.

Apenas diferenças de energia, em vez de valores absolutos da energia, possui significado físico, ou a nível atômico ou em sistemas macroscópicos. É convencional portanto adotar algum estado particular de um sistema como um estado de referência, a energia do qual é arbitrariamente tomado como zero. A energia de um sistema em qualquer outro estado, relativo à energia do sistema no estado de referência, é então chamada a *energia interna* termodinâmica do sistema naquele estado e é denotada pelo símbolo U. *Como o volume e o número de moles, a energia interna é um parâmetro extensivo.*

1.5 Equilíbrio termodinâmico

Sistemas macroscópicos frequentemente exibem alguma “memória"de sua história recente. Um xícara de chà quando agitada continua a girar dentro da xícara. Aço trabalhado a frio mantém uma dureza aumentada comunicada pelo tratamento mecânico. Mas eventualmente memória enfraquece. Turbulência amortece, tensões internas evoluem para fluxo plástico, inomogeneidades de concentração difudem-se para a uniformidade. Sistemas tendem a acomodar-

se a estados muito simples, independentes de sua história específica.

Em alguns casos a evolução em direção a simplicidade é rápido; em outros casos pode prosseguir com lentidão glacial. Mas *em todos os sistemas existe uma tendência a evoluir em direção a estados nos quais as propriedades são determinadas por fatores intrínsecos e não por influências externas previamente aplicadas. Tais estados terminais simples são, por definicão, independentes do tempo. Eles são chamados estados de equilíbrio*.

A termodinâmica procura descrever estes estados de “equilíbrio"simples, estáticos para os quais os sistemas eventualmente evoluem.

Para converter esta declaração em um postulado formal e preciso primeiro reconhecermos que um critério apropriado de simplicidade é a possibilidade de descrição em termos de um pequeno número de variáveis. Portanto parece plausível adotar o seguinte postulado, sugerido pela observação experimental e a simplicidade formal, e a ser verificado por fim pelo sucesso da teoria deduzida:

Postulado I. *Existem estados particulares (chamados estados de equilíbrio) de sistemas simples que, macroscopicamente, são caracterizados completamente pela energia interna U, o volume V, e os números de moles N_1, N_2, . . ., N_r das componentes químicas.*

Quando expandimos a generalidade dos sistemas a serem considerados, eventualmente permitindo propriedades mecânicas e elétricas mais complicadas, o número de parâmetros exigidos para caracterizar um estado de equilíbrio aumenta para incluir, por exemplo, o momento de dipolo elétrico e certos parâmetros de tensão. Estas novas variáveis desempenham papeis no formalismo que são completamente análogas ao papel do volume para um sistema simples.

Um problema persistente dos experimentais é determinar de algum modo se um dado sistema realmente está em um estado de equilíbrio, para o qual a análise termodinâmica pode ser aplicada. Pode-se observar se o sistema é estático e quieto. Mas quietude não é suficiente. Quando o estado é suposto ser caracterizado completamente pelos parâmetros extensivos, U, V, N_1, N_2, . . ., N_r, segue que as propriedades do sistema devem ser independentes da história passada. Isto é pesadamente (hardly) uma prescrição operacional para o reconhecimento de um estado de equilíbrio, mas em certos casos esta dependência da história passada é obviamente *não* satisfeita, e estes casos fornecem alguns discernimentos sobre o significado de equilíbrio. Assim dois pedaços de aço comercial quimicamente idênticos podem possuir propriedades muito diferentes comunicadas por trabalho a frio, tratamento térmico e recozimento no processo de manufatura. Tais sistemas claramente não estão em equilíbrio. Similarmente, as características físicas do vidro dependem da taxa de resfriamento e outros detalhes da sua manufatura; portanto vidro não está em equilíbrio.

Se um sistema que não está em equilíbrio é analisado com base em um formalismo termodinâmico baseado na suposição de equilíbrio, incosistências aparecem no formalismo e os resultados previstos estão em desacordo com observações experimentais. Esta falha da teoria é usada pelos experimentais como um critério a posteriori para a detecção de estados de não equilíbrio.

Nos casos em que uma inconsistência inesperada aparece no formalismo termodinâmico uma teoria estatística quântica mais incisiva usualmente dará razões válidas para a falha do sistema em atingir o equilíbrio. As discrepâncias teóricas ocasionais que aparecem são portanto de grande valor heurístico uma vez que elas chamam a atenção para

alguma complicação insuspeito nos mecanismos moleculares do sistema. Tais circunstâncias levaram a descoberta do orto- e parahidrogênio[1] e para o entendimento do mecanismo molecular de conversão entre as duas formas.

Do ponto de vista atômico, o estado de equilíbrio macroscópico está associado com transições incessantes e ràpidas entre todos os estados atômicos consistentes com as condições de contorno dadas. Se o mecanismo de transição ente os estados atômicos é suficientemente efetivo, o sistema passa rapidamente através de todos os estados atômicos representativos no curso de uma observação macroscópica; tal sistema está em equilíbrio. Contudo, sob certas condições únicas, o mecanismo de transição atômica pode ser ineficiente e o sistema pode ser aprisionado em um pequeno subconjunto de estados atômicos atípicos. Ou mesmo se o sistema não está completamente aprisionado a taxa de transição pode ser tão lenta que uma medida macroscópica não produz a média apropriada sobre todos os estados atômicos possíveis. Nestes casos o sistema não está em equilíbrio. É facilmente aparente que tais situações são mais prováveis de ocorrer em sólidos do que em sistemas fluidos, para mobilidade atômica comparativamente alta em sistemas fluidos e a natureza das colisões interatômicas militam fortemente contra quaisquer restrições das probabilidades atômicas.

Na realidade, poucos sistemas estão em equilíbrio puro e verdadeiro. Em equilíbrio absoluto todos os materiais radiativos teriam decaído completamente e as reações nucleares teriam transmutado todos os núcleos para o mais estável dos isótopos. Tais processos, que tomariam tempos cósmicos para se completar, geralmente podem ser ignorados. Um sistema que tenha completado os processos relevantes de evolução espontânea, e que possam ser descritos por um número razoavelmente pequeno de parâmetros, pode ser considerado estar em *equilíbrio metaestável*. Tal equilíbrio limitado é suficiente para a aplicação da termodinâmica.

Na prática o critério para equilíbrio é circular. *Operacionalmente, um sistema está em um estado de equilíbrio se suas propriedades são consistentemente descritas pela teoria termodinâmica.*

É importante refletir sob o fato que o caráter circular da termodinâmica não é fundamentalmente diferente daquele da mecânica. Uma partícula de massa conhecida em um campo gravitacional conhecido é esperado mover-se em uma trajetória específica; se ela não faz isso não rejeitamos a teoria da mecânica, mas simplesmente concluimos que alguma força adicional age sobre a partícula. Assim a existência de uma carga elétrica sobre a partícula, e a relevância associada de uma força elétrica, não podem ser conhecidas a priori. É inferido apenas pelo raciocínio circular, em que previsões dinâmicas estão incorretas a menos que a contribuição para a força esteja incluida. Nosso modelo de um sistema mecânico (incluindo as atribuições de sua massa, momento de inércia, carga, momento de dipolo, etc.) está “correto"se ela produz previsões que tenham sucesso.

1.6 Paredes e vínculos

Uma descrição de um sistema termodinâmico exige a especificação das “paredes"que os separam das vizinhanças e que fornecem suas condições de contorno. É por meio de manipulações das paredes que os parâmetros

[1] Se os dois núcleos em uma molécula de H_2 possuem momentos angulares paralelos, a molécula é chamada orto-H_2; se antiparalelo, para-H_2. A razão de orto-H_2 para para-H_2 em um sistema H_2 gasoso deveria ter um valor definido no equilíbrio, mas esta razão pode não ser obtido sob certas condições. A falha resultante de H_2 não satisfazer certas equações termodinâmicas motivou as investigações das formas orto- e para de H_2.

extensivos do sistema são alterados e processos são iniciados.

O processo originado pela manipulação das paredes geralmente estão associadas com uma redistribuição de alguma quantidade entre vários sistemas ou entre várias porções de um sistema simples. Uma classificação formal de paredes termodinâmicas dessa forma pode ser baseada nas propriedades das paredes quanto a permitir ou impedir tais redistribuições. Como uma ilustração particular, considere dois sistemas separados por um pistão interno dentro de um cilindro isolado, rígido. Se a posição do pistão é rigidamente fixada à “parede"evita-se a redistribuição de volume entre os dois sistemas, mas se o pistão é deixado livre tal redistribuição é permitida. O cilindro e o pistão rigidamente fixado pode ser dito constituir uma parede *restritiva* com relação ao volume, enquanto o cilindro e o pistão móvel pode ser dito constituirem uma parede não restritiva com respeito ao volume. Em geral, uma parede que restringe um parâmetro extensivo de um sistema a ter um valor definido e particular é dito ser restritivo com respeito aquele parâmetro, enquanto uma parede que permite ao parâmetro variar livremente é dito ser não restritivo com respeito aquele parâmetro.

Uma parede que é impermeável a uma componente química particular é restritivo com respeito ao número de moles correspondente; enquanto uma membrana permeável é não restritiva com respeito ao número de moles. Membranas semipermeáveis são restritivas com respeito a certos números de moles e não restritiva com respeito aos outros. Uma parede com buracos é não restritiva com respeito a todos os número de moles.

A existência de paredes que são restritivas com respeito a energia estão associadas com o problema maior de mensurabilidade da energia, para o qual agora voltamos nossa atenção.

1.7 Mensurabilidade da energia

Baseado em considerações atômicas, fomos levados a aceitar a existência de uma função energia conservativa macroscópica. A fim de que esta função energia possa ser significativa em um sentido prático, contudo, devemos convencer-nos de que ela é macroscopicamente *controlável* e *mensurável*. Agora mostraremos que métodos práticos de medidas da energia existem, e fazendo assim também seremos levados a uma definicão quantitativa operacional de calor.

Um pré-requisito essencial para a mensurabilidade da energia é a existência de paredes que não permitam a transferência de energia na forma de calor. Examinaremos brevemente uma situação experimental simples que sugere que tais paredes de fato existem.

Considere um sistema de gelo e água isolado em um vasilhame. Determinamos que o gelo pode ser levado a fundir rapidamente agitando o sistema vigorosamente. Agitando o sistema estamos claramente transferindo energia para ele mecanicamente, de modo que inferimos que a fusão do gelo está associado com o fornecimento de energia para o sistema. Se agora observarmos o sistema em um dia de verão, verificamos que o gelo funde espontaneamente a despeito do fato de que nenhum trabalho é feito sobre o sistema. Portanto, parece plausível que energia está sendo transferida para o sistema na forma de calor. Observamos ainda que a taxa de fusão do gelo é progressivamente diminuída alterando a parede que recobre o sistema de uma fina lâmina de metal, para vidro delgado, e daí para uma

parede de Dewar (consistindo de duas lâminas de vidro prateadas separadas por um espaço interno evacuado). Esta observação sugere fortemente que o metal, vidro e as paredes de Dewar são progressivamente menos permeável ao fluxo de calor. A engenhosidade dos experimentalistas tem produzido paredes que são capazes de reduzir a taxa de fusão do gelo a valores desprezíveis, e tais paredes são correspondentemente excelentes aproximações a idealização limite de uma parede que é verdadeiramente impermeável ao fluxo de calor.

É convencional referir-se a uma parede que seja impermeável ao fluxo de calor como *adiabática*; enquanto uma parede que permite o fluxo de calor é chamada *diatérmica*. Se uma parede não permite fluxo de trabalho ou de calor, é *restritiva com respeito a energia*. Um sistema envolvido por uma parede que seja restritiva com respeito a energia, volume, e todos os números de moles é dito ser *fechado*[2]

A existência destes vários tipos de paredes resolve a primeira das nossas preocupações com a energia termodinâmica. Ou seja, estas paredes demonstram que a energia é macroscopicamente *controlável*. Ela pode ser aprisionada por paredes restritivas e manipulada por paredes diatérmicas. Se a energia de um sistema é medido hoje, e se o sistema é envolvido por uma parede restritiva com respeito a energia, podemos estar seguros da energia do sistema amanhã. Sem tal parede o conceito de energia macroscópica termodinâmica seria puramente acadêmico.

Podemos agora proceder com a nossa segunda preocupação – o da *mensurabilidade* da energia. Mais precisamente, estamos preocupados com a mensurabilidade da *diferença* de energias, o que apenas possui significado físico. Novamente invocamos a existência de paredes adiabáticas, e observamos que para um sistema simples envolvido por paredes adiabáticas impermeáveis os únicos tipos de transferência permissível é na forma de trabalho. A teoria da mecânica nos fornece fórmulas quantitativas para sua medida. Se o trabalho é feito por compressão, deslocamento de um pistão em um cilindro, o trabalho é o produto da força vezes o deslocamento; ou se o trabalho é feito por rotação, ele é o produto do torque vezes a rotação angular da haste girante. Em qualquer caso, o trabalho é bem definido e mensurável pela teoria da mecânica. Concluímos que somos capazes de medir a diferença de energia de dois estados *desde que um estado possa ser atingido partindo de um outro por algum processo mecânico enquanto o sistema está envolvido por uma parede adiabática impermeável*.

O assunto completo da controlabilidade e mensurabilidade da energia pode ser suscintamente afirmado como segue: *Existem paredes, chamadas adiabáticas, com a propriedade de que o trabalho feito tomando um sistema envolvido adiabaticamente entre dois estados dados é determinado inteiramente pelos estados, independente de todas as condições externas. O trabalho feito é a diferença na energia interna dos dois estados*.

Como um exemplo específico, suponha que seja dado um sistema em equilíbrio composto de gelo e água envolvido em uma parede impermeável adiabática rígida. Através de um pequeno buraco nesta parede passamos uma haste fina, e portando, um propulsor com lâmina na extremidade interna e cabos de manivela no final externo. Girando o cabo de manivela podemos realizar trabalho sobre o sistema. O trabalho realizado é igual a rotação angular da haste multiplicado pelo torque viscoso. Após girar a palheta por um tempo definido o sistema é permitido chegar a um novo estado de equilíbrio no qual alguma quantidade definida de gelo é observado ter sido fundido. A diferença de energia

[2]Esta definicão de isolamento difere daquela comumente usada em química, em que isolamento implica apenas uma parede restritiva com relação a transferência de matéria.

entre os estados final e inicial é igual ao trabalho que fizemos ao girar o cabo.

Agora perguntamos sobre a possibilidade de iniciarmos com algum estado arbitrário dado de um sistema, de envolver o sistema em uma parede adiabática impermeável, e de então ser capaz de inventar algum processo mecânico que levará o sistema para um outro estado arbitrariamente especificado. Para determinar a existência de tais processos, devemos recorrer a observação experimental, e é aqui que os grandes experimentos clássicos de Joule são relevantes. Seu trabalho pode ser interpretado demonstrando que *para um sistema envolvido por uma parede adiabática impermeável quaisquer dois estados de equilíbrio com o mesmo conjunto de número de moles* N_1, N_2, ..., N_r *podem ser articulados por algum processo mecânico permitido*. Joule descobriu que se dois estados (digamos A e B), são especificados, pode não ser possível determinar um processo mecânico (consistente com uma parede adiabática e impermeável) que leve o sistema *de* A *para* B mas que é sempre possível encontrar ou um processo que leve o sistema de A para B ou um processo que leve o sistema de B para A. Isto é, para quaisquer A e B com igual número de moles ou o processo mecânico adiabático $A \rightarrow B$ ou $B \rightarrow A$ existe. Para nossos propósitos qualquer um destes processos é satisfatório. Experimento assim mostra que *os métodos da mecânica permite-nos medir a diferença de energia entre quaisquer dois estados com igual números de moles*.

A observação de Joule que apenas um dos processos $A \rightarrow B$ ou $B \rightarrow A$ pode existir é de significado profundo. Esta assimetria de dois estados dados está associado com o conceito de *irreversibilidade*, com o qual subsequentemente estaremos muito preocupados.

A única limitação que ainda resta quanto a mensurabilidade da diferença de energia entre quaisquer dois estados é a exigência que os estados devem possuir igual número de moles. Esta restrição é facilmente eliminada pela seguinte observação. Considere dois subsistema simples separados por uma parede impermeável e suponha que a energia de cada subsistema seja conhecida (relativo aos estados de referência apropriados, naturalmente). Se a parede impermeável é removida, os subsistemas se misturarão, mas a energia total do sistema composto é conhecido ser a soma das energias dos subsistemas originais. Esta técnica permite-nos relacionar as energias de estados com números de moles diferentes.

Em resumo, vimos que *empregando paredes adiabáticas e medindo apenas trabalho mecânico, a energia de qualquer sistema termodinâmico, relativo a um estado de referência apropriado, pode ser medida.*

1.8 Definicão quantitativa de calor – unidades

O fato que a diferença de energia entre quaisquer dois estados de equilíbrio é mensurável nos fornece diretamente uma definicão quantitativa do calor: *O fluxo de calor para um sistema em qualquer processo (com número de moles constante) é simplesmente a diferença na energia interna entre os estados final e inicial, diminuído do trabalho feito naquele processo*.

Considere algum processo específico que leve o sistema do estado inicial A para o estado final B. Desejamos saber a quantidade de energia transferida para o sistema na forma de trabalho e a quantidade transferida na forma de calor neste processo particular. O trabalho é facilmente medido pelo método da mecânica. Além do mais, a diferença

de energia total $U_B - U_A$ é mensurável pelos procedimentos discutidos na seção (1.7). Subtraindo o trabalho da diferença de energia total ficamos com o fluxo de calor no processo especificado.

Note-se que a quantidade de trabalho associado com diferentes processos pode ser diferente, mesmo que cada um dos processos seja iniciado no mesmo estado A e cada termine no mesmo estado B. Similarmente, o fluxo de calor pode ser diferente para cada dos processos. Mas a soma do trabalho com o fluxo de calor é exatamente a diferença de energia total $U_B - U_A$ e é o mesmo para cada dos processos. Ao nos referirmos ao fluxo total de energia necessitamos portanto especificar apenas os estados inicial e final, mas ao nos referirmos aos fluxos de calor e trabalho devemos especificar em detalhe o processo considerado.

Restringindo nossa atenção a sistemas termodinâmicos simples, o trabalho quase-estático está associado com a variação no volume e é dado quantitativamente por

$$dW_M = -PdV, \tag{1.1}$$

onde P é a pressão. Relembrando esta equação da mecânica, frisamos que a equação aplica-se apenas a processos quase-estáticos. Uma definicão precisa de processos quase-estáticos será dado na seção (4.2), mas agora indicaremos meramente a idéia qualitativa essencial de tais processos. Suponha que estamos discutindo, como um sistema particular, um gás encerrado em um cilindro ajustado com um pistão móvel. Se o pistão é empurrado muito rapidamente, o gás imediatamente atrás do pistão adquire energia cinética e é colocado em movimento turbulento e a pressão não será bem definida. Em tal caso, o trabalho feito sobre o sistema não é quase- estático e não é dado pela equação (1.1). Se, contudo, o pistão é empurrado a uma taxa desprezivelmente lenta (quase-estaticamente), o sistema está a todo momento em um estado de equilíbrio imóvel (quiescente), e a equação (1.1) então aplica-se. A “lentidão infinita"do processo é, grosseiramente, a característica essencial do processo quase-estático.

Uma segunda característica da equação (1.1) que vale a pena observar é a convenção de sinal. O trabalho é considerado positivo se ele aumenta a energia do sistema. Se o volume do sistema é diminuído, trabalho é feito sobre o sistema, aumentando sua energia; portanto a razão do sinal negativo na equação (1.1).

Com a expressão quantitativa $dW_M = -PdV$ para o trabalho quase-estático, podemos agora fornecer uma expressão quantitativa para o fluxo de calor. Em um processo inifinitesimal quase-estático com número de moles constante o calor quase-estático dQ é definido pela equação

$$dQ = dU - dW_M, \qquad \text{com número de moles constante} \tag{1.2}$$

ou

$$dQ = dU + PdV. \qquad \text{com número de moles constante} \tag{1.3}$$

Observe que usamos os termos calor e fluxo de calor trocando entre si. Calor, como o trabalho, é apenas uma forma de *transferência* de calor. Uma vez que energia é transferida para um sistema, ou como calor ou como trabalho, é indistinguível da energia que pode ter sido transferida diretamente. Assim, embora dQ e dW_M quando adicionadas forneça dU, a energia U de um estado *não pode* ser considerada como a soma das componente “trabalho"e “calor". Para evitar esta implicação colocamos uma barra cortando o simbolo $\not{d}$: infinitesimais tais como $\not{d}W_M$ e $\not{d}Q$ são

chamadas *diferenciais inexatas*. As integrais de $đW_M$ e $đQ$ para um processo particular são os fluxos de trabalho e calor *nesse processo*; a soma é a diferença de energia ΔU, que sozinha é independente do processo.

Os conceitos de calor, trabalho, e energia podem possivelmente serem esclarecidos em termos de uma analogia simples. Um certo fazendeiro possui um tanque alimentado por uma mangueira e drenado por uma outra. O tanque também recebe água de uma chuva ocasional e perde água por evaporação, que consideraremos uma "chuva negativa". Nesta analogia o tanque é nosso sistema, a água dentro dele é a energia interna, a água transferida pelas mangueiras é o trabalho, e água transferida como chuva é calor.

A primeira coisa a ser observada é que nenhum exame do tanque em qualquer tempo pode indicar quanto da água dentro dele veio por meio da mangueira e quanto veio através da chuva. O termo chuva refere-se apenas a um método de transferência de água.

Suponha que o proprietário do tanque deseje medir a quantidade de água no tanque. Ele pode comprar medidores de fluxo a serem inseridos nas mangueiras, e com estes medidores de fluxo ele pode medir a quantidade de água na mangueira entrando e deixando o tanque. Mas ele não pode comprar um medidor de chuva. Contudo, ele pode lançar um encerado sobre o tanque, envolvendo o tanque com uma parede impermeável a chuva (uma parede adiabática). O proprietário do tanque consequentemente coloca uma estaca vertical no tanque, cobre o tanque com este encerado, e insere seus medidores de fluxo nas mangueira. Obstruindo uma mangueira e então a outra, ele varia o nível no tanque, e consultando seus medidores de fluxo ele é capaz de calibrar o nível do tanque, quando ler a sua estaca vertical, com o conteúdo total de água (U). Assim, executando processos sobre o sistema fechado por uma parede adiabática, ele é capaz de medir o conteúdo total de água de qualquer estado do tanque.

Agora o proprietário remove seu encerado para permitir que chuva bem como vapor de água entrar e deixar o tanque. Ele é então instigado a calcular a quantidade de chuva entrando em seu poço durante um dia particular. Ele procede simplesmente; ele lê a diferença de conteúdo de sua vara vertical, e disto ele deduz o fluxo total de vapor de água como registrado pelo seu medidor de fluxo. A diferença é uma medida da chuva. A estrita analogia de cada um destes procedimentos com sua contrapartida termodinâmica é evidente.

Uma vez que trabalho e calor referem-se a modos particulares de transferência de energia, cada um é medido em unidades de energia. No sistema cgs a unidade de energia, e portanto de trabalho e calor, é o erg. No sistema mks a unidade de energia é joule, ou 10^7 ergs.

Uma unidade prática de energia é a caloria [3], ou 4.1858 J. Historicamente, a caloria foi introduzida para a medida do fluxo de calor antes que a relação entre trabalho e calor fosse esclarecida, e o preconceito levando ao uso da caloria para calor e do joule para trabalho ainda persiste. Contudo, a caloria e o joule são simplesmente unidades alternativas de energia, qualquer uma delas é aceitável se o fluxo de energia é trabalho, calor, ou alguma combinação de ambos.

Outras unidades de energia são a unidade térmica britânica (BTU), o litro-atmosfera, o libra-pé e o watt–hora. Fatores de conversão entre unidades de energia são dados na capa interna final deste livro.

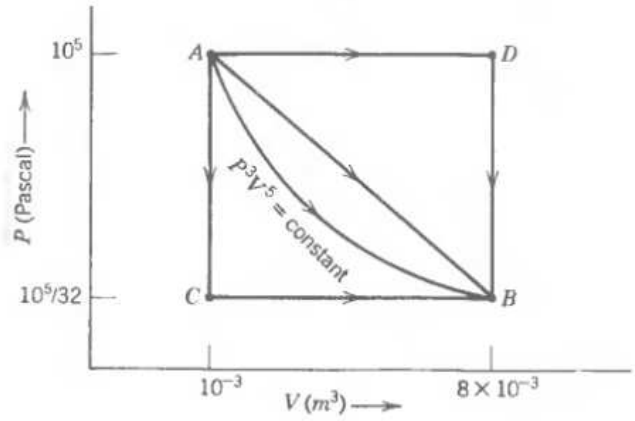
[3] Nutricionistas referem-se a quilocarias como uma "Caloria-- presumivelmente para livrar contadores de calorias do trauma de grande números. Para evitar confusão o C maiúsculo inicial é frequentemente esquecido, de modo que uma quilocaria torna-se uma "caloria"!

Exemplo 1

Um gás particular está contido em um cilindro com um pistão móvel. é observado que se as paredes são adiabáticas, um aumento quase-estático no volume resulta em um decréscimo na pressão de acordo com a equação

$$P^3V^5 = \text{ constante} \qquad (\text{para } Q = 0)$$

a) Determine o trabalho quase-estático feito sobre o sistema e o calor líquido transferido para o sistema em cada dos três processos (ADB, ACB, e processo linear direto AB) como mostrados na figura.



No processo ADB o gás é aquecido a pressão constante ($P = 10^5$ Pa) até que seu volume aumenta de seu valor inicial de 10^{-3} m^3 para seu valor final de $8 \times 10_3$ m^3. O gás é então resfriado a volume constante atà que sua pressão decresce para $10^5/32$ Pa. Os outros processos (ACB e AB) podem ser interpretados similarmente, de acordo com a figura.

b) Uma pequena palheta é instalada dentro do sistema e é acionada por um motor externo (por meio de acoplamentos magnéticos através da parede do cilindro). O motor exerce um torque, conduzindo a palheta em uma velocidade angular ω, e a pressão do gás (a volume constante) é observada aumentar em uma taxa dada por

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3}\frac{\omega}{V} \times \text{torque}$$

Mostre que a diferença de energia entre quaisquer dois estados de volumes iguais pode ser determinado por este processo. Em particular, calcule $U_C - U_A$ e $U_D - U_B$.

Explique porque este processo pode proceder apenas em uma direção (verticalmente para cima em vez de para baixo no gráfico $P - V$).

c) Mostre que quaisquer dois estados (quaisquer dois pontos no plano $P - V$) podem ser conectados por uma combinação dos processos (a) e (b). Em particular, calcule $U_D - U_A$.

d) Calcule o trabalhoW_{AD} no processo $A \to D$. Calcule o calor transferido Q_{AD}. Repita para $D \to B$, e para $C \to A$. são estes resultados consistentes com aqueles de (a)?

O leitor deve tentar resolver este problema *antes* de ler a seguinte solução!

solução

a) Dado a equação do processo “adiabático"(para o qual $Q = 0$ e $\Delta U = W$), determinamos

$$\begin{aligned} U_B - U_A &= W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} PdV = -P_A \int_{V_A}^{V_B} \left(\frac{V_A}{V}\right)^{5/3} dV \\ &= \frac{3}{2} P_A V_A^{5/3} (V_B^{-2/3} - V_A^{-2/3}) \\ &= \frac{3}{2}(25 - 100) = -112.5 \text{ J} \end{aligned}$$

Agora considere o processo ADB:

$$W_{ADB} = -\int PdV = -10^5 \times (8 \times 10^{-3} - 10^{-3}) = -700 \text{ J}$$

Mas

$$\begin{aligned} U_B - U_A &= W_{ADB} + Q_{ADB} \\ Q_{ADB} &= -112.5 + 700 = 587.5 \text{ J} \end{aligned}$$

Observe que somos capazes de calcular Q_{ADB}, *mas não* Q_{AD} *e* Q_{DB} *separadamente*, pois não conhecemos (ainda) $U_D - U_A$.

Similarmente determinamos $W_{ACB} = 21.9$ J e $Q_{ACB} = -90.6$ J. Também $W_{AB} = -360.9$ J e $Q_{AB} = 248.4$ J.

b) Quando o motor exerce um torque, e gira através de um ângulo $d\theta$, ele libera uma energia[4] $dU =$ torque $\times\, d\theta$ para o sistema. Mas $d\theta = \omega dt$, de modo que

$$\begin{aligned} dP &= \frac{2}{3}\frac{1}{V}(\text{torque})\omega dt \\ &= \frac{2}{3}\frac{1}{V} dU \end{aligned}$$

ou

$$dU = \frac{3}{2} V dP$$

Este processo é executado a V constante e além do mais $dU \geq 0$ (e consequentemente $dP \geq 0$). A condição $dU \geq 0$ segue de $dU =$ torque $\times\, d\theta$, pois o sinal da rotação $d\theta$ é o mesmo que o sinal do torque que induz aquela rotação. Em particular

$$U_A - U_C = \frac{3}{2} V(P_A - P_C) = \frac{3}{2} \times 10^{-3} \times (10^5 - \frac{1}{32} \times 10^5) = 145.3\text{J}$$

e

$$U_D - U_B = \frac{3}{2} V(P_D - P_B) = \frac{3}{2} \times 8 \times 10^{-3} \times (10^5 - \frac{1}{32} \times 10^5) = 1162.5\text{J}$$

c) Para conectar quaisquer dois pontos no palno desenhamos uma curva adiabática e uma curva isocórica ($V =$ constante). Estas duas curvas interceptam, portanto conectando os dois estados. Assim encontramos (usando o

[4]Observe que a energia liberada pelo motor é liberada para o sistema como energia que não pode ser classificada ou como trabalho ou como calor – ela é uma transferência de energia não quase-estática

processo adiabático) que $U_B - U_A = -112.5$ J e (usando o processo de girar irreversível) que $U_D - U_B = 1162.5$ J. Portanto $U_D - U_A = 1050$ J. Equivalentemente, se atribuirmos o valor zero a U_A então

$$U_A = 0, \qquad U_B = -112.5 \text{ J}, \qquad U_C = -145.3 \text{ J}, \qquad U_D = 1050 \text{ J}$$

e similarmente todo estado pode ser atribuido um valor de U.

d) Agora tendo $U_D - U_A$ e W_{AD} podemos calcular Q_{AD}.

$$\begin{aligned} U_D - U_A &= W_{AD} + Q_{AD} \\ 1050 &= -700 + Q_{AD} \\ Q_{AD} &= 1750 \text{ J} \end{aligned}$$

Também

$$U_B - U_D = W_{DB} + Q_{DB}$$

ou

$$-1162.5 = 0 + Q_{DB}$$

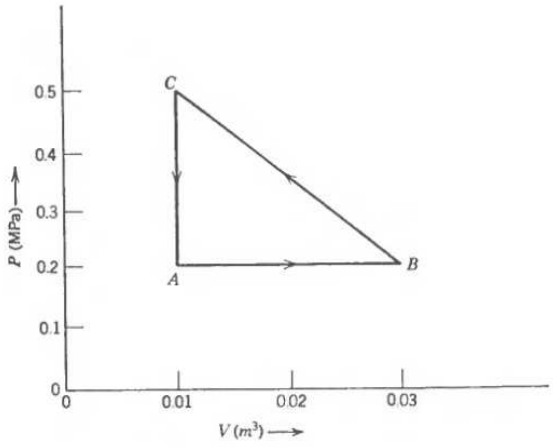
Para verificar, observe que $Q_{AD} + Q_{DB} = 587.5$ J, que é igual a Q_{ADB} como determinado em (a).

PROBLEMAS

1.8-1. Para o sistema considerado no Exemplo 1, calcule a energia do estado com $P = 5 \times 10^4$ Pa e $V = 8 \times 10^{-3}$ cm^3.

1.8-2. Calcule o calor transferido para o sistema considerado no Exemplo 1 no processo em que ele é levado em linha reta (sobre o diagrama $P - V$) do estado A para o estado referido no problema precedente.

1.8-3. Para um sistema gasoso particular tem sido determinado que a energia é dada por



$$U = 2.5PV + \text{ constante}$$

O sistema está inicialmente no estado $P = 0.2$ MPa (mega-Pascals), $V = 0.01$ m^3; designado como o ponto A na figura. O sistema é levado através do ciclo de três processos ($A \to B$, $B \to C$, e $C \to A$) mostrado na figura. Calcule Q e W para cada dos três processos. Calcule Q e W para um processo de A para B ao longo da parábola $P = 10^5 + 10^9 \times (V - 0.02)^2$.

Resposta: 7×10^3 *J;* $Q_{BC} = -9.5 \times 10^3$ *J*

1.8-4. Para o sistema do problema 1.8-3 determine a equação das adiabáticas no plano $P - V$ (isto é, determine a forma das curvas $P = P(V)$ tal que $dQ = 0$ ao longo das curvas).

Resposta: $V^7P^5 =$ *constante*

1.8-5. A energia de um sistema particular, de um mol, é dado por

$$U = AP^2V$$

onde A é uma constante positiva de dimensões [P]$^{-1}$. Determine a equação das adiabáticas no plano $P - V$.

1.8-6. Para um sistema particular é determinado que se o volume é mantido constante no valor V_0 e a pressão é alterada de P_0 para um valor arbitrário P', o calor transferido para o sistema é

$$Q' = A(P' - P_0) \qquad (A > 0)$$

Além disso é sabido que as adiabáticas do sistema são da forma

$$PV^\gamma = \text{ constante} \quad (\gamma \text{ uma constante positiva}$$

Determine a energia $U(P, V)$ para um ponto arbitrário no plano $P-V$, expressando $U(P, V)$ em termos de P_0, V_0, A, $U_0 \equiv U(P_0, V_0)$ e γ (bem como P e V).

Resposta:

$$U - U_0 = A(Pr^\gamma - P_0) + [PV/(\gamma - 1)](1 - r^{\gamma-1})$$

onde $r \equiv V/V_0$

1.8-7. Dois moles de um sistema particular de uma componente são encontrados possuir uma dependência U com a pressão e volume dados por

$$U = APV^2 \qquad (\text{para} N = 2)$$

Observe que duplicando o sistema duplica-se o volume, a energia, e número de moles, mas deixa a pressão inalterada. Escreva a dependência completa de U com P, V, e N para número de moles arbitrário.

1.9 O problema básico da termodinâmica

Com as preliminares assim completadas, estamos preparados para formular o primeiro problema seminal da termodinâmica e então sua solução.

Juntando aquelas preliminares retrospectivamente, é notável o quão longe alcança e o quão potente tem sido as consequências da mera escolha das coordenadas termodinâmicas. Identificando o critério para essas coordenadas revelou-se o papel da medida. A distinção entre as coordenadas macroscópicas e as coordenadas atômicas incoerentes sugeriu-se a distinção entre trabalho e calor. A completeza da descrição pelas coordenadas termodinâmicas definiu-se estados de equilíbrio. As coordenadas termodinâmicas agora fornecem a estrutura para a solução do problema central da termodinâmica.

Existe, de fato, um problema central que define o cerne da teoria termodinâmica. Todos os resultados da termodinâmica propagam-se esta solução.

O problema simples, delimitadíssimo da termodinâmica é a determinação do estado de equilíbrio que eventualmente resulta após a remoção de vínculos internos em um sistema fechado, composto.

Suponha que dois sistemas simples estejam contidos dentro de um cilindro fechado, separados um do outro por um pistão interno. Suponha que as paredes do cilindro e o pistão sejam rígidos, impermeáveis a matéria, adiabático e que a posição do pistão seja firmemente fixado. Cada sistema está fechado. Se agora liberamos o pistão, ele, em geral, buscará alguma nova posição. Similarmente, se o revestimento adiabático é removido do pistão fixo, de modo que calor possa fluir entre os dois sistemas, ocorrerá uma redistribuição de energia entre os dois sistemas. Novamente, se buracos são perfurados no pistão, existirá uma redistribuição de matéria (e também de energia) entre os dois sistemas. A remoção de um vínculo em cada caso resulta no início de algum processo espontâneo, e quando os sistemas finalmente estabilizam-se em novos estados de equilíbrio eles assim o fazem com novos valores dos parâmetros $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, $N^{(1)}$, ... e $U^{(2)}$, $V^{(2)}$, $N^{(2)}$, ... O problema básico da termodinâmica é o cálculo dos valores de equilíbrio destes parâmetros.

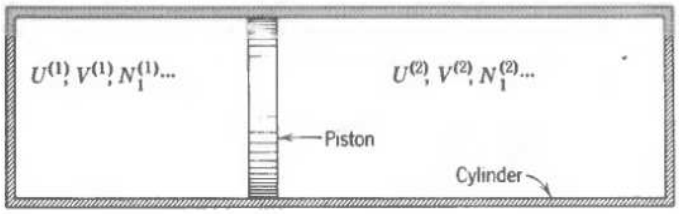


Figura 1.2:

Antes de formular o postulado que fornece os meios de solução do problema, recolocamos o problema em uma forma ligeiramente mais geral sem referência a dispositivos especiais tais como cilindros e pistãos. Dados dois ou mais sistemas simples, eles podem ser considerados como constituindo um único sistema *composto*. O sistema composto é chamado *fechado* se ele está rodeado por uma parede que é restritiva com respeito a energia total, o volume total, e o número total de moles de cada componente do sistema composto. Os sistemas simples individuais dentro de um

sistema composto fechado não necessitam eles mesmos estarem fechados. Assim, no exemplo particular referido, o sistema composto é fechado mesmo se o pistão interno estiver livre para mover-se ou contenha buracos. vínculos que evitem o fluxo de energia, volume, ou matéria entre os sistemas simples constituindo o sistema composto são conhecidos como vínculos *internos*. Se um sistema composto fechado está em equilíbrio com respeito a vínculos internos, e se algum destes vínculos são então removidos, certos processos anteriormente não permitidos tornam-se permitidos. Estes processos levam o sistema para um novo estado de equilíbrio. A previsão do novo estado de equilíbrio é o problema central da termodinâmica.

1.10 Os postulados da máxima entropia

A indução da observação experimental do princípio central que fornece a solução do problema básico é de fato sutil. O método histórico, culminando na análise de Cartheodory, é um passeio da força de lógica delicada e formal. A abordagem mecânico estatística proposta primeiramente por Josiah Willard Gibbs exigiu uma tacada de mestre de inspiração indutiva. Os fundamentos baseados em simetrias a serem desenvolvidos no capítulo 21 dão o entendimento e interpretação retrospectivas, mas eles não estão formulados como uma base dedutiva. Portanto, formularemos a solução para o problema básico da termodinâmica em um conjunto de postulados dependendo de uma justificativa a posteriori em vez de uma justificativa a priori. Estes postulados são, de fato, a sugestão mais natural que podemos fazer, dando a solução formal mais simples concebível para o problema básico. Baseado nisto, apenas o problema *pode* ser resolvido; a postulação tentativa da mais simples solução formal de um problema é um modo de procedimento convencional e é frequentemente de sucesso em física teórica.

Qual então é o critério mais simples que razoavelmente pode ser imaginado para a determinação do estado de equilíbrio final? Da nossa experiência com muitas teorias físicas podemos esperar que a forma mais econômica para o critério de equilíbrio seria em termos de um princípio de extremo. Isto é, podemos esperar que os valores dos parâmetros extensivos no estado de equilíbrio final sejam simplesmente aqueles que maximizam[5] alguma função. E, levando nosso otimismo ao limite, podemos esperar que esta função hipotética possua várias propriedades matemáticas particularmente simples, designadas para garantir a simplicidade da teoria derivada. Desenvolvemos esta solução proposta em uma série de postulados.

Postulado II. *Existe uma função (chamada entropia S) dos parâmetros extensivos de algum sistema composto, definido para todos os estados de equilíbrio e possuindo a seguinte propriedade: Os valores assumidos pelos parâmetros extensivos na ausência de um vínculo interno são aqueles que maximizam a entropia sobre a variedade (superfície) de estados de equilíbrio vinculados*.

Deve ser enfatizado que postulamos a existência da entropia apenas para estados de equilíbrio e que nosso postulado não faz referência a quaisquer estados de não equilíbrio. Na ausência de um vínculo o sistema está livre para selecionar

[5]Ou minimizem a função, isto sendo um assunto puramente convencional na escolha do sinal da função, não tendo consequências qualquer que seja a estrutura lógica da teoria

qualquer um de um número de estados, cada um dos quais pode também ser observado na presença de um vínculo adequado. A entropia de cada um destes estados de equilíbrio vinculado é definida, e a entropia é maior em algum estado particular do conjunto. Na ausência do vínculo este estado de máxima entropia é selecionado pelo sistema.

No caso de dois sistemas separados por uma parede diatérmica podemos prever a maneira com que a energia total U distribui-se entre os dois sistemas. Então consideramos o sistema composto com a parede diatérmica interna trocada por uma parede adiabática e com valores particulares de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ (consistente, naturalmente, com a restrição de que $U^{(1)} + U^{(2)} = U$). Para cada estado de equilíbrio vinculado existe uma entropia do sistema composto, e para alguns valores particulares de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ esta entropia é máxima. Estes, então, são os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ que obtemos na presença da parede diatérmica, ou na ausência do vínculo adiabático.

Todos os problemas em termodinâmica são derivados do problema básico formulado na seção (1.9). O problema básico pode ser completamente resolvido com a ajuda do princípio de extremo se a entropia do sistema é conhecida como uma função dos parâmetros extensivos. A relação que fornece a entropia como uma função dos parâmetros extensivos é conhecida como uma *relação fundamental*. Portanto, segue que *a relação fundamental de um sistema particular é conhecida toda a informação termodinâmica concebível a respeito do sistema será determinada dela.*

A importância da afirmativa anterior não pode ser superenfatizada. A informação contida em uma relação fundamental é completa – é equivalente a todos os dados numéricos concebíveis, a todas as cartas, e a todos os tipos imagináveis de descrições de propriedades termodinâmicas. Se a relação fundamental de um sistema é conhecida, todo atributo termodinâmico está completamente e precisamente determinado.

Postulado III. A entropia de um sistema composto é aditiva sobre os subsistemas constituintes. A entropia é contínua, diferenciável e é uma função monotonicamente crescente da energia.

Várias consequências matemáticas seguem imediatamente. A propriedade da aditividade afirma que a entropia S de um sistema composto é evidentemente a soma das entropias $S^{(\alpha)}$ dos subsistemas constituintes:

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}. \tag{1.4}$$

A entropia de cada subsistema é uma função dos parâmetros extensivos daquele subsistema

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \ldots, N_r^{(\alpha)}). \tag{1.5}$$

A propriedade de aditividade aplicada a subsistemas espacialmente separados exige a seguinte propriedade: A entropia de um sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem dos parâmetros extensivos. *Isto é, se todos os parâmetros extensivos de um sistema são multiplicados por uma constante λ, a entropia é multiplicada por esta mesma constante. Ou, omitindo o superescrito (α),*

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \ldots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \ldots, N_r). \tag{1.6}$$

A propriedade monoatônica postulada implica que a derivação partial $(\partial S/\partial U)_{V,N_1,\ldots,N_r}$ é uma quantidade positiva,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_1,\ldots,N_r}. \tag{1.7}$$

Quando a teoria desenvolver-se nas seções subsequentes, veremos que o recíproco desta derivada parcial é tomado como a definicão da temperatura. Assim a temperatura é postulada como não negativa.[6]

A continuidade, diferenciabilidade e a propriedade monoatônica implicam que a função entropia pode ser invertida com respeito a energia e que a energia é uma função unívoca, contínua e diferenciável de $S, V, N_1, \ldots, N_r$. A função

$$S = S(U, V, N_1, \ldots, N_r), \tag{1.8}$$

pode ser resolvido univocamente para U na forma

$$U = U(S, V, N_1, \ldots, N_r). \tag{1.9}$$

As equações (1.8) e (1.9) são formas alternativas da relação fundamental, e cada uma contém *toda* informação termodinâmica a respeito do sistema.

Observemos que a extensividade da entropia permite-nos selecionar as propriedades de um sistema de N moles das propriedades de um sistema de 1 mol. A equação fundamental está sujeita a identidade

$$S(U, V, N_1, \ldots, N_r) = NS(U/N, V/N, N_1/N, \ldots, N_r/N), \tag{1.10}$$

na qual tomamos o fator de escala λ da equação (1.6) para ser igual a $1/N \equiv 1/\sum_k N_k$. Para um sistema simples de uma componente, em particular,

$$S(U, V, N) = NS(U/N, V/N, 1). \tag{1.11}$$

Mas U/N é a energia por mol, que denotaremos por u.

$$u \equiv U/N. \tag{1.12}$$

Também, V/N é o volume por mol, que denotaremos por v.

$$v \equiv V/N. \tag{1.13}$$

Assim $S(U/N, V/N, 1) \equiv S(u, v, 1)$ é a entropia de um sistema de um mol, a ser denotado por $s(u, v)$.

$$s(u, v) \equiv S(u, v, 1). \tag{1.14}$$

A equação (1.11) agora torna-se

$$S(U, V, N) = Ns(u, v). \tag{1.15}$$

[6] A possibilidade de valores negativos desta derivada (isto é, de temperaturas negativas foi discutida por N. Ramsey, *Phys Rev.* **103**, 20 (1956). Tais estados são estado de não equilíbrio em sistemas reais, e eles não invalidam a equação (1.7). Eles podem ser produzidos apenas em certos sistemas muito particulares (especificamente em sistemas de spins isolados) e eles decaem espontaneamente para longe. Contudo o estudo destes estados é de interesse da mecânica estatística, elucidando o conceito mecânico estatístico de temperatura.

Postulado IV. A entropia de qualquer sistema anula-se no estado para o qual

$$(\partial U/\partial S)_{V,N_1,\ldots,N_r} = 0. \quad \text{(isto é, no zero de temperatura)}$$

Veremos mais tarde que o anulamento da derivada $(\partial U/\partial S)_{V,N_1,\ldots,N_r}$ é equivalente ao anulamento da temperatura, como indicado. Portanto, o quarto postulado é que temperatura zero implica em entropia zero.

Note-se que uma implicação imediata do postulado IV é que S (como V e N, mas diferente de U) possui um zero definido univocamente.

Este postulado é uma extensão, devido a Planck, do assim chamado *postulado de Nernst ou terceira lei da termodinâmica*. Historicamente, foi o último dos postulados a serem desenvolvidos, sendo inconsistente com a mecânica estatística clássica e exigindo o estabelecimento a priori da estatística quântica a fim de que pudesse ser adequadamente apreciado. O cerne da termodinâmica não exige este postulado, e eu não farei referência adicional a ele até o capítulo 10. Contudo, Eu escolhi apresentar o postulado neste ponto para fechar as bases postulatórias.

Os postulados anteriores são a base lógica do nosso desenvolvimento da termodinâmica. A luz destes postulados, então, pode ser sensato reiterar brevemente o método de solução do tipo padrão de problemas termodinâmicos, como formulado na seção (1.9). Estamos dando um sistema e supomos que a equação fundamental de cada um dos sistemas constituintes seja conhecida em princípio. Estas equações fundamentais determinam as entropias individuais dos subsistemas quando estes subsistemas *estão em equilíbrio*. Se o sistema composto total está em um estado de equilíbrio com vínculos, com valores particulares dos parâmetros extensivos de cada sistema constituinte, a entropia total é obtida pela adição das entropias individuais. Esta entropia total é conhecida como uma função dos vários parâmetros extensivos dos subsistemas. Através de diferenciação direta calculamos o extremo da função entropia total, e então, baseado no sinal da segunda derivada, classificamos estes extremos como mínimo, máximo, ou como inflexões horizontais. Em uma terminologia física apropriada primeiro determinamos os *estados de equilíbrio* e então classificamos como base de *estabilidade*. Note-se que na adoção desta terminologia convencional estendemos nossa definicão anterior de equilíbrio; isto que foi anteriormente chamado de *equilíbrio* é agora chamado *equilíbrio estável*, enquanto estados de *equilíbrio instável* são novamente definidos em termos de outros extremos diferente de máximo.

Talvez seja apropriado neste ponto agradecer que embora todas as aplicações termodinâmicas sejam equivalentes em princípio ao procedimento delineado, existem vários procedimentos alternativos que com frequência mostram-se mais convenientes. Estes procedimentos alternativos são desenvolvidos nos capítulos subsequentes. Assim, veremos que sob condições apropriadas a energia $U(S, V, N_1, \ldots)$ pode ser minimizado diferente da entropia $S(U, V, N_1, \ldots)$ que deve ser maximizada. Que estes dois procedimentos determinam os mesmos estados de equilíbrio é análogo ao fato que um circulo pode ser caracterizado ou como a curva fechada de perímetro mínimo para uma dada área ou como a curva fechada de área máxima para um dado perímetro. Nos capítulos subsequentes encontraremos várias novas funções, a minimização da quais é logicamente equivalente a minimização da energia ou a maximização da entropia.

A inversão da equação fundamental e a declaração alternativa do princípio básico de extremo em termos de um mínimo da energia (em vez de um máximo da entropia) sugere um outro ponto de vista do qual o postulado

de extremo talvés possa parecer plausível. Nas teorias de eletricidade e mecânica, ignorando efeitos térmicos, a energia é uma função de vários parâmetros mecânicos, e a condição de equilíbrio é que a energia seja um mínimo. Assim um cone é estável apoiando sobre seu lado em vez de apoiar sobre sua ponta por que a primeira posição é a de energia mais baixa. Se os efeitos térmicos são incluidos a energia deixa de ser uma função simplesmente dos parâmetros mecânicos. De acordo com a equação fundamental invertida, a energia é uma função dos parâmetros mecânicos e de um parâmetro adicional (a entropia). Introduzindo este novo parâmetro adicional a forma do princípio de energia mínima é estendido ao domínio de efeitos térmicos bem como para fenômenos mecânicos puros. Desta maneira obtemos uma espécie de princípio da corespondência entre termodinâmica e mecânica — assegurando que o princípio de equilíbrio termodinâmico reduz-se ao princípio de equilíbrio mecânico quando efeitos térmicos puderem ser desprezados.

Veremos que a condição matemática que um máximo de $S(U, V, N_1, \ldots)$ implica um mínimo de $U(S, V, N_1, \ldots)$ é que a derivada $(\partial S/\partial)_{V,N_1,\ldots}$ será positiva. A motivação para a introdução desta declaração no postulado III pode ser entendida em termos de nosso desejo de assegurar que o princípio de máxima entropia se torna o princípio de mínima energia com a inversão da equação fundamental.

Nas partes II e III o conceito da entropia será mais profundamente explorada, ambas em termos de suas origens nas simetrias e em termos de sua interpretação mecânico estatístico. No espirito clássico da termodinâmica, temporariamente deferiremos tais interpetações enquanto exploramos as consequências até aqui alcancadas dos nossos postulados simples.

PROBLEMAS

1.10-1. As dez questões seguintes são supostas serem as equações fundamentais de vários sistema termodinâmicos. Contudo, cinco são inconsistentes com um ou mais dos postulados II, III, e IV e consequentemente não são fisicamente aceitáveis. Em cada caso esquematize qualitativamente a relação fundamental entre S e U (com N e V constantes). Determine as cinco equações que são fisicamente permitidas e indique os postulados violados por cada uma.

As quantidades v_0, θ, e R são constantes positivas, e em todos os casos em que expoentes fracionais aparecem apenas a raiz real positiva é levada em conta.

a) $S = (R^2/(v_0\theta)^{1/3}(NVU)^{1/3}$

b) $S = (R/\theta^2)^{1/3}(NU/V)^{2/3}$

c) $S = (R/\theta)^{1/2}(NU + R\theta V^2/v_0^2)^{1/2}$

d) $S = (R^2\theta/v_0^3)V^3/NU$

e) $S = (R^3/v_0\theta^2)^{1/5}[N^2VU^2]^{1/5}$

f) $S = NR\ln(UV/N^2R\theta v_0)$

g) $S = (R/\theta)^{1/2}[NU]^{1/2}exp^{(-V^2/2N^2v_0^2)}$

h) $S = (R/\theta)^{1/2}(NU)^{1/2}exp^{(-UV/(NR\theta v_0))}$

i) $U = (v_0\theta/R)(S^2/V)exp(S/NR)$

j) $U = (R\theta/v_0)NV(1 + S/NR)exp(-S/NR)$

1.10-2. Para cada das cinco equações fundamentais fisicamente aceitáveis no problema 1.10-1 determine U como função de S, V, e N.

1.10-3. A equação fundamental do sistema A é

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3}(NVU)^{1/3}$$

e similarmente para o sistema B. Os dois sistemas estão separados por uma parede rígida, impermeável, adiabática. O sistema A possui um volume de 9×10^{-6} m^3 e um número molar de 3 moles. O sistema B possui um volume de 4×10^{-6} m^3 e um número de moles de 2 moles. A energia total do sistema composto é 80 J. Desenhe a entropia como função de $U_A/(U_A + U_B)$. Se a parede interna é agora tornada diatérmica e o sistema é permitido chegar ao equilíbrio, quais são as energias internas de cada dos sistemas individuais? (Como no problema 1.10-1, as quantidades v_0, θ, e R são constantes positivas.)

Capítulo 2

AS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

2.1 Parâmetros intensivos

Em virtude do nosso interesse em processos, e nas variações associadas dos parâmetros extensivos, antecipamos que estaremos preocupados com a forma diferencial da equação fundamental. Escrevendo a equação fundamental na forma

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots, N_r) \tag{2.1}$$

calculamos a primeira diferencial:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\ldots,N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_1,\ldots,N_r} dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,N_1,\ldots,N_r} dN_j \tag{2.2}$$

As derivadas parciais presentes na equação anterior sempre aparecem frequentemente que é conveniente introduzir simbolos especiais para elas. Elas são chamadas *parâmetros intensivos*, e a seguinte notação é convencional:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\ldots,N_r} \equiv T, \quad \text{a temperatura} \tag{2.3}$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_1,\ldots,N_r} \equiv P, \quad \text{a pressão} \tag{2.4}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,\ldots,N_k} \equiv \mu_j, \quad \text{o potencial eletroquímico da j-}\textit{ésima componente} \tag{2.5}$$

Com esta notação, a equação (2.2) torna-se

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \ldots + \mu_r dN_r \tag{2.6}$$

A definição formal de temperatura logo será mostrada que deve concordar como nosso conceito qualitativo intuitivo, baseado na sensação fisiológica de “quente"e “frio". Certamente estaremos relutantes em adotar uma definição da temperatura que contradiga tais noções tão fortemente arraigadas embora qualitativas. Para o momento, contudo, introduziremos o conceito de temperatura segundo a definição formal (2.3).

De maneira semelhante, logo corroboraremos que a pressão definida pela equação (2.4) concorda em todos os aspectos com a pressão definida em mecânica. Com respeito aos vários potenciais eletroquímicos, não temos definições ou conceitos pré-definidos e estamos livres para adotar a definição (equação (2.5)) imediatamente.

Por brevidade, o potencial eletroquímico é frequentemente referido simplesmente como o *potencial químico*, e usaremos estes dois termos alternadamente[1]

O termo $-PdV$ na equação (2.6) é identificada como o trabalho quase-estático dW_M, como dado pela equação (1.1).

No caso especial de número de moles constante a equação (2.6) pode então ser escrita como

$$TdS = dU - dW_M \quad \text{se} \quad dN_1 = dN_2 = dN_r = 0 \tag{2.7}$$

Relembrando da definição de calor quase-estático, ou comparando a equação (2.7) com a equação (1.2), agora reconhecemos TdS como o fluxo de calor quase-estático.

$$dQ = TdS \tag{2.8}$$

Um fluxo de calor quase-estático em um sistema está associado com um aumento de entropia do sistema.

Os termos restantes na equação (2.6) representam um aumento da energia interna associada a adição de matéria ao sistema. Este tipo de fluxo de energia, embora intuitivamente significativo, não é tão frequentemente discutido fora da termodinâmica e não possui um nome distintivo familiar. Chamaremos $\sum_j \mu_j dN_j$ de *trabalho químico quase-estático*.

$$dW_c \equiv \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j \tag{2.9}$$

Portanto

$$dU = dQ + dW_M + dW_c \tag{2.10}$$

Cada um dos termos TdS, $-PdV$, $\mu_j dN_j$, na equação (2.6) possui a dimensão de entropia. O tema referente a unidades será considerado na seção (2.6). Podemos observar aqui, contudo, que não tendo ainda especificado as unidades (nem mesmo a dimensão) de entropia, a unidade e a dimensão de temperatura permanecerá similarmente indeterminada. As unidades de μ são as mesmas que as da energia (porque o número de moles é adimensional). As unidades de pressão são familiares, e os fatores de conversão estão listados na capa interna no final deste livro.

2.2 Equações de estado

A temperatura, pressão, e potenciais eletroquímicos são derivadas parciais de funções de S, V, N_1, ..., N_r e consequentemente, são também funções de S, V, N_1, ..., N_r . Assim temos um conjunto de relações fundamentais

$$T = T(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.11}$$

$$P = P(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.12}$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.13}$$

[1]Contudo deveria ser notado que ocasionalmente, e particularmente na teoria de sólidos, o “potencial químico"é definido como o potencial eletroquímico μ menos a energia eletrostática molar.

Tais relações, expressando parâmetros intensivos em termos dos parâmetros extensivos independentes, são chamadas *equações de estado*.

O conhecimento de uma simples equação de estado não constitue conhecimento completo das propriedades termodinâmicas de um sistema. Veremos, subsequentemente, que o conhecimento de todas as equações de estado de um sistema é equivalente ao conhecimento da equação fundamental e consequentemente é termodinamicamente completo.

O fato de que a equação fundamental deve ser homogênea de primeira ordem tem implicações diretas para a forma funcional das equações de estado. Segue imediatamente que as equações de estado são *homogêneas de ordem zero*. Isto é, a multiplicação de cada dos parâmetros extensivos por um escalar λ deixa a função inalterada.

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \ldots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.14}$$

Segue portanto que a temperatura de uma porção de um sistema é igual a temperatura do sistema todo. Isto certamente está em concordância com o conceito intuitivo de temperatura. A pressão e os potenciais eletroquímicos também possuem a propriedade (2.14), e junto com a temperatura é dito ser *intensivo*.

Para resumir as considerações anteriores é conveniente adotar uma notação condensada. Denotaremos os parâmetros extensivos V, N_1, ..., N_r pelos simbolos X_1, X_2, ..., X_t, de modo que a relação fundamental toma a forma

$$U = U(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \tag{2.15}$$

Os parâmetros intensivos são denotados por

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1, X_2, \ldots} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \tag{2.16}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j}\right)_{X_1, X_2, \ldots} \equiv P_j = P_j(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \quad j = 1, 2, \ldots, t \tag{2.17}$$

dai

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^{t} P_j dX_j \tag{2.18}$$

Observe que um sinal negativo aparece na equação (2.4) mas não aparece na equação (2.17). O formalismo da termodinâmica é uniforme se a *pressão negativa* , $-P$, é considerada como um parâmetro intensivo análogo a T, μ_1, μ_2, ... Correspondentemente a um dos parâmetros intensivos gerais P_j da equação (2.17) é $-P$.

Para sistemas simples de uma componente o diferencial da energia é frequentemente escrito em termos de quantidades molares. Análogo às equações (1.11) até (1.15), a equação fundamental por mol é

$$u = u(s, v) \tag{2.19}$$

onde

$$s = S/N, \qquad v = V/N \tag{2.20}$$

e

$$u(s,v) = \frac{1}{N}U(S,V,N) \tag{2.21}$$

Tomando uma variação infinitesimal da equação (2.19)

$$du = \frac{\partial u}{\partial s}ds + \frac{\partial u}{\partial v}dv \tag{2.22}$$

Contudo

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T \tag{2.23}$$

e similarmente

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \tag{2.24}$$

Assim

$$du = Tds - Pdv \tag{2.25}$$

PROBLEMAS

2-2.1. Determine as três equações de estado para um sistema com a equação fundamental

$$U = \left(\frac{v_0\theta}{R^2}\right)\frac{S^3}{NV}$$

Confirme que as equações de estado são homogêneas de ordem zero (isto é, T, P, e μ são parâmetros intensivos).

2-2.2. Para o sistema do problema 2.2-1 determine μ como uma função de T, V, e N.

2-2.3. Mostre por um diagrama (desenhado em escala arbitrária) a dependência da pressão com o volume para temperatura fixa no sistema do problema 2-2.1. Desenhe duas destas "isotermas", correspondendo a dois valores da temperatura, e indique qual isoterma corresponde a temperatura mais alta.

2-2.4. Determine as três equações de estado para um sistema com a equação fundamental

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right)s^2 - \left(\frac{R\theta}{v_0^2}\right)v^2$$

e mostre que, para este sistema, $\mu = -u$.

2-2.5. Expresse μ como uma função de T e P para o sistema do problema 2.2-4.

2-2.6. Determine as três equações de estado para um sistema com a equação fundamental

$$u = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right)\frac{s^2}{v}e^{s/R}$$

2-2.7. Um sistema particular obedece a relação

$$u = Av^{-2}\exp(s/R)$$

N moles desta substância, inicialmente na temperatura T_0 e pressão P_0, são expandidos isentropicamente ($s =$ constante) até que a pressão é reduzida a metade. Qual é a temperatura final?

Resposta:

$T_f = 0.63T_0$

2-2.8. Mostre que, em analogia com a equação 2.25, para um sistema com r componentes

$$du = Tds - Pdv + \sum_{j=1}^{r-1}(\mu_j - \mu_r)dx_j$$

onde o x_j são as frações molares (=N_j/N).

2-2.9. Mostre que se um sistema de uma componente é tal que PV^γ deve ser uma função de S, de modo que $(\partial U/\partial V)_S = g(S)V^{-k}$, onde $g(S)$ é uma função não especificada.

2.3 Parâmetros intensivos entrópicos

Se, em vez de considerar a equação fundamental na forma $U = U(S, \ldots, X_j, \ldots)$ com U sendo a variável dependente, tivéssemos considerado S como a dependente, poderíamos ter executado todo o formalismo precedente em uma forma invertida porém equivalente. Adotando a notação X_0 para U, escrevemos

$$S = S(X_0, X_1, \ldots, X_t) \tag{2.26}$$

Tomaremos uma variação infinitesimal para obter

$$dS = \sum_{k=0}^{t} \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k \tag{2.27}$$

As quantidades $\partial S/\partial X_k$ são denotados por $F - k$.

$$F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k} \tag{2.28}$$

Observando cuidadosamente que variáveis são mantidas constantes nas várias derivadas parciais (e usando o cálculo de derivadas parciais como revisado no apêndice A) o leitor pode demonstrar que

$$F_0 = \frac{1}{T}, \qquad F_k = \frac{-P_k}{T} \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots) \tag{2.29}$$

Estas equações também seguem da resolução da equação (2.18) para dS e comparando com a equação (2.27).

A despeito da íntima relação entre os F_k e os P_k, existe uma diferença muito importante em princípio. A saber, os P_k são obtidos diferenciando uma função de U, ..., X_j, ... e são considerados como funções destas últimas

variáveis. Isto é, em um caso a entropia é um membro do conjunto de parâmetros independentes, e no segundo caso a energia é um tal membro. Ao executar manipulações formais em termodinâmica é extremamente importante fazer um acordo definitivo com uma ou outra destas escolhas e aderir rigorosamente a esta escolha. Grande parte das confusões resulta de uma vacilação entre estas duas alternativas dentro de um único problema.

Se a entropia é considerada dependente e a energia independente, como em $S = S(U, \ldots, X_k, \ldots)$, nós nos referiremos a análise como estando na *representação da entropia*. Se a energia é dependente e a entropia é independente, como em $U = U(S, \ldots, X_k, \ldots)$, nos referiremos a análise como estando na *representação da energia*.

O desenvolvimento formal da termodinâmica pode ser executado apenas na representação da energia ou na representação da entropia, mas para a solução de um problema particular ou uma ou outra representação pode mostrar ser de longe a mais conveniente. Assim, desenvolveremos as duas representações em paralelo, embora a discussão apresentada em uma representação geralmente exige apenas um breve passada de olhos na representação alternativa.

A relação $S = S(X_0, \ldots, X_j, \ldots)$ é dito ser uma *relação fundamental entrópica*, o conjunto de variáveis X_0, ..., X_j, ... é chamado o conjunto de *parâmetros extensivos entrópicos*, e o conjunto de variáveis F_0, ..., F_J, ... é chamado o conjunto de *variáveis intensivas entrópicas*. Similarmente, a relação $U = U(S, X_1, \ldots, X_j, \ldots)$ é dito ser a relação fundamental energética; o conjunto de variáveis S, X_1, ..., X_j, ... é chamado o conjunto de *parâmetros extensivos energéticos*; e o conjunto de variáveis T, P_1, ..., P_j, ... é chamado de conjunto de *parâmetros intensivos energéticos*.

PROBLEMAS

2.3-1. Determine as três equações de estado na representação da entropia para um sistema com a equação fundamental

$$u = \left(\frac{v_0^{1/2}\theta}{R^{3/2}}\right)\frac{s^{5/2}}{v^{1/2}}$$

Resposta:

$$\frac{1}{T} = \frac{2}{5}\left(\frac{v_0^{1/2}\theta}{R^{3/2}}\right)^{-2/5}\frac{v^{1/5}}{u^{3/5}}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{2}{5}\left(\frac{v_0^{1/2}\theta}{R^{3/2}}\right)^{-2/5}u^{2/5}v^{1/5}$$

2.3-2. Mostre Através de um diagrama (desenhado em escala arbitrária) a dependência da temperatura com o volume com pressão fixa para o sistema do problema 2.3-1.Ḋesenhe duas de tais curvas “isobàricas"correspondentes a dois valores de pressão, e indique quais das curvas isobaricas corresponde a pressão mais alta.

2.3-3. Determine as três equações de estado na representação da entropia para um sistema com a equação fundamenta

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right)s^2e^{-v^2)/v_0^2}$$

2.3-4. Considere a equação fundamental

$$S = AU^nV^mN^r$$

onde A é uma constante positiva. Calcule os valores permitidos das três constantes n, m, e r se a equação fundamental satisfaz aos postulados da termodinâmica e se, além do mais, desejamos que P aumente com U/V, a N constante. (Esta última condição é um substituto intuitivo para a exigência de estabilidade a ser estudada no capítulo 8.) Por definição, o zero da energia é tomado como a energia do estado de temperatura zero.

2.3-5. Determine as três equações de estado para um sistema com a relação fundamental

$$\frac{S}{R} = \frac{UV}{N} - \frac{N^3}{UV}$$

a) Mostre que as equações de estado na representação da entropia são funções homogêneas de ordem zero.

b) Mostre que a temperatura é intrinsecamente positiva.

c) Determine a “equação de estado mecânica"$P = P(T, v)$.

d) Determine a forma das curvas adiabáticas no palno $P - v$. (Uma adiabática é um local de entropia constante, ou uma curva “isentrópica").

2.4 Equilíbrio térmico – temperatura

Estamos agora em condições de ilustrar várias implicações interessantes do princípio de extremo que foi postulado para a entropia. Considere um sistema composto fechado consistindo de dois sistemas simples separados por uma parede rígida, impermeável a matéria, e que não admite o fluxo de calor. Os volumes e os números de moles de cada um dos sistemas simples são fixos, mas as energias $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ são livres para variar, sujeito à restrição de conservação

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante}, \tag{2.30}$$

imposta pelo isolamento do sistema composto como um todo. Supondo que o sistema chegou ao equilíbrio, procuremos os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$. De acordo com o postulado fundamental, os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ são tais que maximizam a entropia. Portanto, pela condição matemática usual para um extremo, segue que no estado de equilíbrio, um transferência infinitesimal virtual de energia do sistema 1 para o sistema 2 não produzirá nenhuma variação na entropia do sistema como um todo. Isto é,

$$dS = 0. \tag{2.31}$$

A aditividade da entropia para os dois subsistemas resulta na relação

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \ldots, N_j^{(1)}, \ldots) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \ldots, N_j^{(2)}, \ldots). \tag{2.32}$$

Quando ($U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ são alterados pela transferência virtual de energia, a variação da entropia é

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^{(1)},\ldots,N_j^{(1)},\ldots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^{(2)},\ldots,N_j^{(2)},\ldots} dU^{(2)}, \tag{2.33}$$

ou, empregando a definição da temperatura

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)}. \tag{2.34}$$

Pela condição de conservação (equação (2.30)), temos

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)}, \tag{2.35}$$

de onde segue

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)}. \tag{2.36}$$

A condição de equilíbrio (equação (2.31)) exige que dS anula-se para valores arbitrários de $dU^{(1)}$, portanto

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}. \tag{2.37}$$

Esta é a condição de equilíbrio. Se as equações fundamentais de cada um dos subsistemas fossem conhecidas , então $1/T^{(1)}$ seria uma função conhecida de $U^{(1)}$ (e de $V^{(1)}$ e $N_k^{(1)}$, ..., que, contudo, são meramente constantes). Similarmente, $1/T^{(2)}$ seria uma função de $U^{(2)}$, e a equação $1/T^{(1)} = 1/T^{(2)}$ seria uma equação em $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$. A condição de conservação $U^{(1)} + U^{(2)} =$ *constante* fornece uma segunda equação, e estas duas equações determinam completamente, em princípio, os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$. Prosseguir ainda mais e realmente obter os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ exige o conhecimento das formas explícitas das equações fundamentais dos sistemas. Na teoria termodinâmica, contudo, aceitamos a existência das equações fundamentais, mas não supomos formas explícitas para elas, e portanto não obtemos respostas explícitas. Em aplicações práticas da termodinâmica as equações fundamentais podem ser conhecidas, ou por observações empíricas (através de medidas a serem descritas mais tarde) ou baseado em cálculos feitos a partir da mecânica estatística baseados em modelos simples. Deste modo a termodinâmica aplicada é capaz de levar a respostas numéricas explícitas.

A equação (2.37) pode também ser escrita como $T^{(1)} = T^{(2)}$. Escrevemos na forma $1/T^{(1)} = 1/T^{(2)}$ para frisar o fato que a análise é expressa na representação da entropia. Escrevendo $1/T^{(1)}$, indicamos uma função de $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, ..., enquanto $T^{(1)}$ implicaria $S^{(1)}$, $V^{(1)}$, ... O significado *físico* da equação (2.37), contudo, permanece a igualdade das temperaturas dos dois subsistemas.

Uma segunda fase do problema é a investigação da estabilidade do estado final previsto. Na solução dada não temos explicitado completamente o postulado básico que a entropia é um máximo no equilíbrio; em vez disso, investigamos as consequências do fato que ela é um extremo. A condição para que ela seja um máximo exige, em adição à condição $dS = 0$, que

$$d^2 S < 0. \tag{2.38}$$

As consequências desta condição levam a considerações de estabilidade, as quais daremos atenção explícita no capítulo 8.

2.5 Concordância com o conceito intuitivo de temperatura

No exemplo anterior vimos que se dois sistemas estão separados por uma parede diatérmica, calor fluirá até que cada um dos sistemas atinja a mesma temperatura. Esta previsão está em concordância com nossa noção intuitiva de temperatura, e é a primeira de várias observações que corroboram a plausibilidade da definição formal da temperatura.

Investigando ligeiramente o exemplo em mais detalhes, supomos que os dois subsistemas inicialmente estão separados por uma parede adiabática e que as temperaturas dos dois subsistemas são quase, mas não completamente, iguais. Em particular supomos que

$$T^{(1)} > T^{(2)}. \tag{2.39}$$

O sistema é considerado estar inicialmente em equilíbrio com respeito ao vínculo adiabático interno. Se o vínculo adiabático interno for agora removido, o sistema não está mais em equilíbrio e, com isto, calor flui através da parede, e a entropia do sistema composto *aumenta*. Finalmente o sistema chega a um novo estado de equilíbrio, determinado pela condição de que os valores finais de $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ são iguais, e com o possível valor máximo da entropia que é consistente com os vínculos restantes. Compare os estados inicial e final. Se ΔS denota a diferença de entropia entre os estados final e inicial

$$\Delta S > 0. \tag{2.40}$$

Mas, como na equação (2.36),

$$\Delta S \simeq \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)}, \tag{2.41}$$

onde $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ são os valores iniciais das temperaturas. Pela condição que $T^{(1)} > T^{(2)}$, segue que

$$\Delta U^{(1)} < 0. \tag{2.42}$$

Isto significa que o processo espontâneo que ocorreu foi aquele em que calor fluiu do subsistema 1 para o subsistema 2.

Concluimos, portanto, que *calor tende a fluir de um sistema com um valor alto de T para um sistema com uma valor baixo de T*. Isto está novamente em concordância com a noção intuitiva de temperatura. Note-se que estas conclusões não dependem da suposição que $T^{(1)}$ é aproximadamente igual a $T^{(2)}$; esta suposição foi feita meramente com o propósito de obter simplicidade matemática na equação (2.41), que do contrário exigiria uma formulação em termos de integrais.

Se agora fizermos um inventário de nossa noção intuitiva de temperatura, baseado nas sensações de quente e frio, observamos que ela está baseada em duas propriedades essenciais. Primeiro, esperamos que a temperatura seja um parâmetro intensivo, tendo o mesmo valor em uma parte de um sistema como ele possui no sistema inteiro. Segundo, esperamos que o calor deve tender a fluir das regiões de altas temperaturas em direção as regiões de baixas temperaturas. Estas propriedades implicam que o equilíbrio térmico está associado com igualdade de homogeneidade da temperatura. Nossa definição formal da temperatura possui cada uma destas propriedades.

2.6 Unidades de temperatura

As dimensões físicas de temperatura de acordo com o que vimos aparece como sendo energia dividido por entropia. Mas ainda não chegamos a um acordo com relação as dimensões de entropia; de fato suas dimensões podem ser selecionadas de um modo completamente arbitrário. Se a entropia é multiplicada por alguma constante positiva dimensional obtemos uma nova função de dimensões diferentes mas com exatamente as mesmas propriedades de extremo – e portanto igualmente aceitável como a entropia. Sumariamente resolvemos a arbitrariedade simplesmente adotando a convenção que a entropia é adimensional (do ponto de vista mais incisivo da mecânica estatística esta é uma escolha fisicamente razoável). Consequentemente as dimensões de temperatura são idênticas aquelas de energia. Contudo, exatamente como torque e trabalho possuem as mesmas dimensões, mas são grandezas diferentes e são medidos em unidades diferentes (o metro-Newton e o joule, respectivamente), assim a temperatura e a energia deveriam ser cuidadosamente distinguidas. As *dimensões* de ambos, energia e temperatura, são [massa.(comprimento)^2/(tempo)^2]. As *unidades* de energia são joules, ergs, calorias, e os equivalentes. Resta discutirmos sobre as unidades de temperatura.

Em nossas discussões posteriores sobre as máquinas termodinâmicas de “Carnot", no capítulo 4, encontraremos que o desempenho ótimo de uma máquina em contato com dois sistemas termodinâmicos é completamente determinado pela razão das temperaturas destes dois sistemas. Isto é, *os princípios da termodinâmica fornecem um procedimento experimental que sem ambiguidade determina a razão das temperaturas de quaisquer dois sistemas dados*.

O fato de que a *razão* de temperaturas é uma grandeza mensurável tem consequências imediatas. Primeiro, o zero de temperatura é univocamente determinado e não pode ser arbitrariamente atribuido ou “deslocado". Segundo, somos livre para atribuir o valor de unidade (ou algum outro valor) a um estado escolhido arbitrariamente. Todas as outras temperaturas estão portanto determinadas.

Equivalentemente, o único aspecto arbitrário da escala de temperatura é o tamanho da unidade de temperatura, determinado atribuindo uma temperatura específica a algum estado particular de um sistema padrão. A atribuição de diferentes valores de temperatura a estados padrões levam a diferentes escalas termodinâmicas de temperatura, mas todas as escalas termodinâmicas de temperatura coincidem em $T = 0$. Além do mais, de acordo com (1.7) nenhum sistema pode possuir uma temperatura menor que zero. Desnecessário dizer que, esta positividade essencial da temperatura está em completa concordância como todas as medidas termodinâmicas de temperatura.

A escala Kelvin de temperaturas, que é o Sistema Internacional (sistema SI) oficial, é definido atribuindo o número 273.16 a temperatura de uma mistura de gelo puro, água e vapor de água em equilíbrio mútuo; um estado que mostramos em nossa última discussão de “pontos triplos"determina uma temperatura única. A correspondente unidade de temperatura é chamada um *kelvin*, designado pela notação K.

A razão entre o kelvin e o joule, duas unidades com as mesmas dimensões, é 1.3806×10^{-23} joules/kelvin. Esta razão é conhecida como a constante de Boltzmann e é geralmente designada como k_B. Assim k_BT é uma energia.

A escala Rankine é obtida atribuindo a temperatura ($\frac{9}{5} \times 273.16 = 491.688°$R ao sistema gelo–água–vapor de

água já referido. A unidade, denotada por °R, é chamado *grau Rankine*. A temperatura Rankine é meramente $\frac{9}{5}$ vezes o correspondente a temperatura Kelvin.

Relatando intimemente a escala absoluta Kelvin de temperatura como a escala *Kelvin Internacional*, que é uma escala "prática", definida em termos das propriedades de sistemas particulares em vários intervalos de temperatura e inventada para coincidir tão de perto quanto possível com a escala Kelvin (absoluta). A vantagem prática da escala Kelvin Internacional é que ela fornece padrões reprodutíveis em laboratório para medidas de temperatura através de todo o intervalo de temperatura. Contudo, do ponto de vista termodinâmico, não é uma escala de temperatura verdadeira, e na medida em que se desvia da escala absoluta Kelvin não produzirá razões de temperatura que sejam consistentes com aquelas exigidas pelo formalismo termodinâmico.

Os valores de temperatura da experiência do dia-a-dia são grandes números em ambas as escalas Kelvin e Rankine. Temperaturas ambiente estão na região de 300 K ou 540°R. Para uso comum, portanto, duas escalas derivadas estão em uso. A escala Celsius definida como

$$T(^\circ\mathrm{C}) = T(\mathrm{K}) - 273.15, \tag{2.43}$$

onde $(^\circ\mathrm{C})$ denota a " temperatura Celsius", para a qual a unidade é chamada de *grau Celsius*. O zero desta escala é deslocado relativo ao zero verdadeiro de temperatura, assim a *escala Celsius de temperatura não é uma escala termodinâmica de temperatura total* Temperaturas negativas aparecem, o zero está incorreto, e as razões entre as temperaturas não estão em concordância com os princípios da termodinâmica. Apenas diferenças de temperaturas são dadas corretamente.

Na escala Celsius a "temperatura"do ponto triplo (gelo, água e vapor de água em equilíbrio mútuo) é 0.01°C. A temperatura Celsius de uma mistura em equilíbrio de gelo e água, mantido a pressão de 1 atm, é sempre próximo de 0°C, com a diferença aparecendo apenas na terceira casa decimal. Também a temperatura Celsius de ebulição da água a pressão de 1 atm é muito aproximadamente 100°C. Estas quase igualdades revelam a origem histórica[2] da escala Celsius; antes que fosse reconhecido que o zero de temperatura era único foi imaginado que dois pontos, em vez de um, poderiam ser atribuidos arbitrariamente e estes foram tomados (por Anders Celsius, em 1742) como o 0°C e 100°C como já descrito.

A escala Fahrenheit é uma escala "prática"similar. é agora definida por

$$T(^\circ\mathrm{F}) = T(^\circ\mathrm{R}) - 459.67 = \frac{9}{5}T(^\circ\mathrm{C}) + 32. \tag{2.44}$$

A temperatura Fahrenheit do gelo e água a pressão de 1 atm é aproximadamente 32°F; a temperatura de ebulição da água a pressão de 1 atm é aproximadamente 212°F; e as temperaturas ambiente estão na vizinhança de 70°F. O mais sugestivo sobre as possíveis origens desta escala são os fatos de que gelo, sal e água coexistem em equilíbrio a pressão de 1 atm a uma temperatura na vizinhança de 0°F, e que a temperatura do corpo (isto é, a temperatura retal) de uma vaca é aproximadamente 100°F.

[2]Uma revisão breve porém fascinante da história das escalas de temperatura é dado por E. R. Jones, Jr., *The Physics Teacher* **18**, 594 (1980).

Embora tenhamos definido a temperatura formalmente em termos de uma derivada parcial da relação fundamental, observemos rapidamente o método convencional de introdução do conceito de temperatura, como desenvolvido por Kelvin e Caratheodory. O fluxo de calor dQ foi primeiro definido quando o introduzimos juntamente com o princípio de conservação da energia. Da consideração de certos processos cíclicos foi então inferido que existe um fator integrante $(1/T)$ tal que o produto deste fator integrante com a diferencial inexata dQ é uma diferencial inexata (dS).

$$dS = \frac{1}{T} dQ. \tag{2.45}$$

A temperatura e a entropia portanto são introduzidos pela análise da existência de fatores integrantes em tipos particulares de equações diferenciais chamadas *formas de Pfaffian*.

PROBLEMAS

2.6-1. A temperatura de um sistema composto de gelo, água, e vapor de água em equilíbrio mútuo possui um temperatura de *exatamente* 273.16 K, por definição. A temperatura de um sistema de gelo e água a pressão de 1 atm é então medido como 273.15 K, com a terceira e última casas decimais incertas. A temperatura de um sistema de água e vapor de água (isto é, água em ebulição) a 1 atm é medido como 373.15 K $\pm$ 0.01 K. Calcule a temperatura do sistema água – vapor de água a 1 atm, com seu provàvel erro, nas escalas Celsius, Fahrenheit absoluta, e Fahrenheit.

2.6-2. A "constante de gás"R é definida como o produto do número de Avogadro ($N_A = 6.0225 \times 10^{23}$/mol) pela constante de Boltzmann $R \equiv N_A k_B$. Correspondentemente $R \simeq 8.314$J/mol K. Uma vez que o tamanho do grau Celsius é o mesmo que o tamanho do grau Kelvin, ela tem o valor 8.314 J/mol°C. Expresse R em unidades de J/mol°F.

2.6-3. Dois sistemas particulares possuem as seguintes equações de estado:

$$\frac{1}{T^{(1)}} \frac{3}{2} R \frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}$$

e

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2} R \frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

onde R é a constante de gás (Problema 2.6-2). O número de moles do primeiro é $N^{(1)} = 2$ e aquele do segundo é $N^{(2)} = 3$. Os dois sistemas estão separados por uma parede diatérmica, e a energia total no sistema composto é 2.5×10^3 J. Qual é a energia interna de cada sistema no equilíbrio?

Resposta:

$U^{(1)} = 714.3$ J

2.6-4. Dois sistemas com as equações de estado dadas no problema 2.6-3 estão separados por uma parede diatérmica. Os respectivos números de moles são $N^{(1)} = 2$ e $N^{(2)} = 3$. As temperaturas iniciais são $T^{(1)} = 250$ K e

$T^{(2)} = 350$ K. Quais são os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ após o equilíbrio ter sido estabelecido? Qual é a temperatura de equilíbrio?

2.7 Equilíbrio mecânico

Uma segunda aplicação do princípio de estremos para a entropia produz um resultado ainda mais simples e portanto é útil tornar o procedimento mais claro. Consideremos um sistema composto isolado consistindo de dois sistema simples separados por uma parede diatérmica móvel que evita o fluxo de matéria. Os valores dos números de moles são fixos e constantes, mas os valores de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ podem mudar, sujeito apenas a condição de fechamento

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{ constante}, \tag{2.46}$$

e os valores de $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$ podem mudar, sujeito apenas a condição de fechamento

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{ constante}. \tag{2.47}$$

O princípio de extremo exige que nenhuma variação na entropia é proveniente do processo virtual infinitesimal consistindo da transferência de calor através da parede ou deslocamento da parede.

Então, temos

$$dS = 0, \tag{2.48}$$

onde

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^{(1)},\ldots N_k^{(1)},\ldots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\right)_{U^{(1)},\ldots N_k^{(1)},\ldots} dV^{(1)} + \\ &+ \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^{(2)},\ldots N_k^{(2)},\ldots} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}}\right)_{U^{(2)},\ldots N_k^{(2)},\ldots} dV^{(2)}, \end{aligned} \tag{2.49}$$

com condições de isolamento

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)}, \tag{2.50}$$

e

$$dV^{(2)} = -dV^{(1)}, \tag{2.51}$$

dai

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dV^{(1)} \tag{2.52}$$

Como esta expressão deve se anular para valores arbitrários e independentes de $dU^{(1)}$ e $dV^{(1)}$, devemos ter

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \tag{2.53}$$

e

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{2)}}{T^{(2)}} = 0 \tag{2.54}$$

Embora estas duas equações sejam as condições de equilíbrio na forma própria adequada à representação de entropia, observemos que elas implicam as condições físicas de igualdade de ambos a temperatura e a pressão.

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \tag{2.55}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)}. \tag{2.56}$$

A igualdade das temperaturas é exatamente nosso resultado anterior para o equilíbrio com a parede diatérmica. A igualdade das pressões é a nova característica introduzida pelo fato que a parede é móvel. Naturalmente, a igualdade das pressões é precisamente o resultado que esperaríamos com base na mecânica, e este resultado corrobora a identificação da função P como a pressão mecânica.

Novamente frisamos que este resultado é uma solução formal do problema dado. Na representação da entropia, $1/T^{(1)}$ é uma função de $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, e $N^{(1)}$ (uma equação de estado entrópica), de modo que a equação (2.53) é formalmente uma relação entre $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, $U^{(2)}$ e $V^{(2)}$ (com $N^{(1)}$, $N^{(2)}$ cada um mantido fixo). Similarmente $P^{(1)}/T^{(1)}$ é uma função de $U^{(1)}$, $V^{(1)}$ e $N^{(1)}$, de modo que a equação (2.54) é uma segunda relação entre $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, $U^{(2)}$ e $V^{(2)}$. As duas equações de (2.46) e (2.47) completam as quatro equações exigidas para determinar as quatro variáveis procuradas. Novamente a termodinâmica fornece a metodologia, que se torna explícita quando aplicada a um sistema concreto com uma relação fundamental definida, ou com equações de estado conhecidas. O caso de uma parede adiabática móvel (em vez de diatérmica) apresenta um único problema com sutilezas que são melhores discutidas após o formalismo ser desenvolvido mais completamente; retornaremos a este caso no problema 2.7-3 e no problema 5.1-2.

Exemplo 1

Três cilindros com seções retas idênticas são ajustadas com pistões, e cada contém um sistema gasoso (não necessariamente da mesma composição). Os pistões estão conectados Através de um barra rígida fixada por um orifício fixo, como indicado na figura (2.1). Os “braços"de alavanca ou as distâncias dos orifícios, estão na razão de $1:2:3$. Os cilindros apoiam-se sobre uma mesa condutora de calor de massa desprezível; a mesa não dar contribuição para a física do problema exceto que assegura que os três cilindros estão em contato diatérmico. O sistema inteiro está isolado e nenhuma pressão age sobre as superfícies externas dos pistões. Encontre a razão das pressões e das temperaturas nos três cilindros.

Solução:

A condição de isolamento para a energia total é

$$\delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} + \delta U^{(3)} = 0$$

e os acoplamentos dos pistões impõem as condições que

$$\delta V^{(2)} = 2\delta V^{(1)}$$

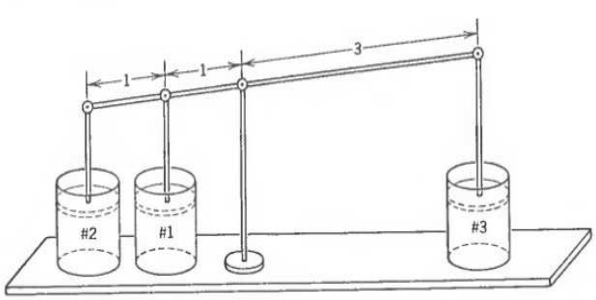


Figura 2.1: Sistema de três volumes acoplados (Exemplo 2.7-1).

e

$$\delta V^{(3)} = -3\delta V^{(1)}$$

então a propriedade de extremo da entropia é

$$\delta S = \frac{1}{T^{(1)}}\delta U^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}\delta U^{(2)} + \frac{1}{T^{(3)}}\delta U^{(3)} + \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}\delta V^{(1)} + \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\delta V^{(2)} + \frac{P^{(3)}}{T^{(3)}}\delta V^{(3)} = 0$$

Eliminando $U^{(3)}$, $V^{(2)}$, e $V^{(3)}$

$$\delta S = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(3)}}\right)\delta U^{(1)} + \left(\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(3)}}\right)\delta U^{(2)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} + 2\frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{P^{(3)}}{T^{(3)}}\right)\delta V^{(1)} = 0$$

As três variações restantes $\delta U^{(1)}$, $\delta U^{(2)}$ e $\delta V^{(1)}$ são arbitrárias e sem vínculos, de modo que o coeficiente de cada deve anular-se separadamente. Do coeficiente de $\delta U^{(1)}$ determinamos $T^{(1)} = T^{(3)}$, e do coeficiente de $\delta U^{(2)}$ determinamos $T^{(2)} = T^{(3)}$. daí todos os três sistemas chegam a uma temperatura final comum. Do coeficiente de $\delta V^{(1)}$, e usando a igualdade das temperaturas, determinamos

$$P^{(1)} + 2P^{(2)} = 3P^{(3)}$$

Este é um resultado esperado, englobando o princípio mecânico familiar do braço de alavanca. O conhecimento explícito das equações de estado permite-nos converter isto em uma solução para os volumes dos três sistemas.

PROBLEMAS

2.7-1. três cilindros são ajustados com quatro pistões, como mostrado na fig. (2.2). As áreas das seções retas dos cilindros estão na razão $A_1 : A_2 : A_3 = 1 : 2 : 3$. Pares de pistões estão acoplados de modo que seus deslocamentos (movimentos lineares) são iguais. As paredes dos cilindros são diatérmicas e estão conectadas por uma barra condutora de calor (achuramento cruzado na figura). O sistema inteiro está isolado (de modo que, por exemplo, existe nenuma pressão exercida sobre as superfícies externas dos pistões). Determine as razões das pressões nos três cilindros.

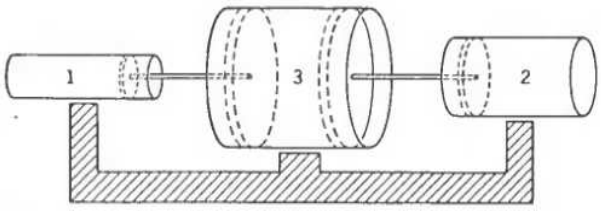


Figura 2.2: Sistema de três volumes acoplados (Problema 2.7-1).

2.7-2. Dois sistemas particulares possuem as seguintes equações de estado:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}, \qquad \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}R\frac{N^{(1)}}{V^{(1)}}$$

e

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{3}{2}R\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}, \qquad \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}R\frac{N^{(2)}}{V^{(2)}}$$

O número de moles do primeiro sistema é $N^{(1)} = 0.5$ e aquele do segundo é $N^{(2)} = 0.75$. Os dois sistemas estão contidos em um cilindro fechado, separados por um pistão fixo, adiabático, e impermeável. As temperaturas iniciais são $T^{(1)} = 200$ K e $T^{(2)} = 300$ K, e o volume total é 20 litros. O "parafuso"que impede o movimento do pistão é então removido, e simultaneamente o isolamento adiabático do pistão é rasgado, de modo que o pistão torna-se móvel, diatérmico, e impermeável. Qual é a energia, volume, pressão, e a temperatura de cada subsistema quando o equilíbrio é estabelecido?

é suficiente tomar $R \simeq 8.3$ J/mol K e suponha que a pressão externa seja zero.

Resposta: $U^{(1)} = 1700\ J$

2.7-3. O problema hipotético de equilíbrio em um sistema composto fechado com uma parede interna adiabática e móvel é um problema único indeterminado. Fisicamente, a liberação do pistão levará a oscilação perpétua na ausência de amortecimento viscoso. Com amortecimento viscoso o pistão eventualmente chegaria ao repouso em uma posição tal que as pressões em qualquer dos lados seria igual, mas as temperaturas em cada subsistema então dependeria da viscosidade relativa em cada subsistema. A solução deste problema depende de considerações dinâmicas. Mostre que a aplicação do formalismo de máxima entropia é correspondentemente indeterminado com respeito as temperaturas (mas determina com respeito as pressões).

Sugestão: Primeiro mostre que com $dU^{(1)} = -P^{(1)}dV^{(1)}$, e similarmente para o subsistema 2, conservação da energia fornece $P^{(1)} = P^{(2)}$. então mostre que a condição de máxima entropia anula-se identicamente, resultado nehuma solução para $T^{(1)}$ ou $T^{(2)}$.

2.8 Equilíbrio com respeito ao fluxo de matéria

Consideração do fluxo de matéria fornece discernimentos sobre a natureza do potencial químico. Consideremos o estado de equilíbrio de dois sistemas simples conectados por uma parede rígida e diatérmica, permeável a um tipo

de material (N_1) e impermeável a todos os outros (N_2, N_3, ..., N_r). Procuramos os valores de equilíbrio de $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$ e de $N_1^{(1)}$ e $N_1^{(2)}$. A variação virtual na entropia nos processos virtuais apropriados é

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dN_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dN_1^{(2)}, \tag{2.57}$$

e as condições de isolamento exigem que

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)}, \tag{2.58}$$

e

$$dN_1^{(2)} = -dN_1^{(1)}, \tag{2.59}$$

daí

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} - \left(\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dN^{(1)}. \tag{2.60}$$

Como dS deve anular-se para valores arbitrários de ambos $dU^{(1)}$ e $dN_1^{(1)}$, determinamos como as condições de equilíbrio

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}, \tag{2.61}$$

e

$$\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}. \qquad (\text{daí também} \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}) \tag{2.62}$$

Assim, exatamente como a temperatura pode ser vista como um tipo de “potencial"para o fluxo de calor e a pressão pode ser vista como um tipo de “potencial"para variações de volume, assim o potencial químico pode ser visto como um tipo de “potencial"para fluxo de matéria. Uma diferença no potencial químico fornece uma “força generalizada"para fluxo de matéria.

A direção do fluxo de matéria pode ser analisada pelo mesmo método usado na seção (2.5) para analisar a direção do fluxo de calor. Se supomos que as temperaturas $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ são iguais, a equação (2.60) torna-se

$$dS = \frac{\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} dN_1^{(1)}. \tag{2.63}$$

Se $\mu_1^{(1)}$ é maior que $\mu_1^{(2)}$, $dN_1^{(1)}$ será negativo, uma vez que dS deve ser positivo. Assim, matéria tende a fluir de regiões de alto potencial químico para regiões de baixo potencial químico.

Nos capítulos posteriores veremos que o potencial químico fornece a força generalizada não apenas para o fluxo de matéria de ponto para ponto mas também para suas mudanças de fase e para reações químicas. O potencial químico assim desempenha um papel dominante em química teórica.

As unidades de potencial químico são joules por mol (ou alguma unidade de energia desejada por mol).

PROBLEMAS

2.8-1. A equação fundamental de um tipo particular de sistema de duas componentes é

$$\begin{aligned} S &= NA + NR\ln\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} - N_1R\ln\frac{N_1}{N} - N_2R\ln\frac{N_2}{N} \\ N &\equiv N_1 + N_2 \end{aligned}$$

onde A é uma constante não especificada. Um cilindro rígido fechado de volume total 10 litros é dividido em duas câmaras de igual volume por uma membrana rígida diatérmica, permeável a primeira componente mas impermeável a segunda componente. Em uma câmara é colocado uma amostra do sistema com parâmetros originais $N_1^{(1)} = 0.5$, $N_2^{(1)} = 0.75$, $V^{(1)} = 5$ litros, e $T^{(1)} = 300$ K. Na segunda câmara é colocado uma amostra com parâmetros de ordem originais $N_1^{(2)} = 1$, $N_2^{(2)} = 0.5$, $V^{(2)} = 5$ litros, e $T^{(2)} = 250$ K. após equilíbrio ser estabelecido, quais são os valores de $N_1^{(1)}$, $N_1^{(2)}$, T, $P^{(1)}$, e $P^{(2)}$?

resposta: $T = 272.7$ *K*

2.8-2. Um sistema gasoso de duas componentes possui uma equação fundamental da forma

$$S = AU^{1/3}V^{1/3}N^{1/3} + \frac{BN_1N_2}{N}, \qquad N = N_1 + N_2$$

onde A e B são constantes positivas Um cilindro fechado de volume total igual a $2V_0$ é separado em dois subvolumes iguais por uma partição diatérmica rígida permeável apenas à primeira componente. Um mol da primeira componente, a uma temperatura T_ℓ, é introduzido no subvolume a esquerda, e uma mistura de $1/2$ mol de cada componente, em uma temperatura T_r, é introduzido no subvolume da direita.

Determine a temperatura de equilíbrio T_e e o número de moles em cada subvolume quando o sistema chega ao equilíbrio, supondo que $T_r = 2T_\ell = 400$ K e que $37B^2 = 100A^3V_0$. Despreze a capacidade calorífica das paredes do reservatório!

resposta: $N_{1\ell} = 0.9$

2.9 Equilíbrio químico

Sistemas que podem sofrer reações químicas exibem uma forte similaridade formal com o sistemas difusionais considerados na seção precedente. Novamente eles são governados pelas condições de equilíbrio expressas em termos do potencial químico μ – daí deriva o nome *potencial químico*. Em uma reação química o número de moles do sistema muda, alguns aumentando as custas do decréscimo dos outros. A relação entre os número de moles variáveis é governada por equações de reações químicas tais como

$$2\mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2 \rightleftharpoons 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{2.64}$$

e

$$2\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{O}_2 \tag{2.65}$$

O significado da primeira destas equações é que as mudanças nos números de moles do hidrogênio, oxigênio, e água permanecem na razões de $-2 : -1 + 2$. Mais geralmente escreve-se uma equação de reação química, para um sistema com r componentes, na forma

$$0 \rightleftharpoons \sum_j \nu_j A_j \tag{2.66}$$

O ν_j são os "coeficientes estequiométricos"(-2, -1, $+2$ para a reação do hidrogênio e oxigênio para formar água), e os A_j são os simbolos para os componentes químicos ($A_1 = H_2$, $A_2 = O_2$, e $A_3 = H_2O$ para a reação precedente). Se a reação é vista na ordem inversa (por exemplo, como a dissociação de água em hidrogênio mais oxigênio) os sinais opostos seriam atribuídos a cada dos ν_j; este é uma escolha arbitrária e apenas os sinais relativos dos nu_j são significativos.

A equação fundamental do sistema é

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \ldots, N_r) \tag{2.67}$$

No curso da reação química ambos a energia total U e o volume total V permanecem fixos, o sistema sendo considerado como estando envolvido em um "vasilhame de reação"adiabático e rígido. Esta não é a condição de contorno mais comum para reações químicas, que são mais frequentemente executadas em vasilhames abertos, livre para trocar energia e volume com a atmosfera ambiente; retornaremos a estas condições de contorno abertas na seção (6.4).

A variação na entropia em um processo químico cirtual é então

$$dS = -\sum_{j=1}^{r} \frac{\mu_j}{T} dN_j \tag{2.68}$$

Contudo, as variações nos números de moles são proporcionais aos coeficientes estequiométricos ν_j. O fator de proporcionalidade será denotado por $d\tilde{N}$, de modo que

$$dS = -\frac{d\tilde{N}}{T} \sum_{j=1}^{r} \mu_j \nu_j \tag{2.69}$$

então o princípio de extremos impõe que, em equilíbrio

$$\sum_{j=1}^{r} \mu_j \nu_j \tag{2.70}$$

Se as equações de estado da mistura são conhecidas, a condição de equilíbrio (2.70) permite solução explícita para os números de moles finais.

é de interesse examinar esta "solução em princípio"em um caso ligeiramente mais rico. Se hidrogênio, oxigênio, e dióxido de carbono são introduzidos em um vasilhame as seguintes reações químicas podem ocorrer.

$$\begin{aligned} H_2 + \frac{1}{2}O_2 &\rightleftharpoons H_2O \\ CO_2 + H_2 &\rightleftharpoons CO + H_2O \\ CO + \frac{1}{2}O_2 &\rightleftharpoons CO_2 \end{aligned} \tag{2.71}$$

No equilíbrio temos então

$$\begin{aligned} \mu_{H_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} &\rightleftharpoons \mu_{H_2O} \\ \mu_{CO_2} + \mu_{H_2} &\rightleftharpoons \mu_{CO} + \mu_{H_2O} \\ \mu_{CO} + \mu_{\frac{1}{2}O_2} &\rightleftharpoons \mu_{CO_2} \end{aligned} \tag{2.72}$$

Estas constituem duas equações independentes, pois a primeira equação é simplesmente a soma das duas equações seguintes (extamanete como a primeira reação no resultado líquido das duas reações de sucesso). As quantidades de hidrogênio, oxigênio e carbono introduzidas no sistema (qualquer que sejam as combinações químicas) especificam três vínculos adicionais. Existem assim cinco vínculos, e existem precisamente cinco número de moles a serem encontrados (as quantidades H_2, O_2, H_2O, CO_2, e CO). O problema é portanto solúvel em princípio.

Como observado anteriormente, reações químicas mais tipicamente ocorrem em vasilhames abertos com apenas a pressão e temperatura finais determinadas. O número de variáveis é então aumentado por dois (a energia e o volume) mas a especificação de T e P fornecem dois vínculos adicionais. Novamente o problema está determinado.

Retornaremos a uma discussão mais completa de reações químicas na seção (6.4). Pois agora É suficiente frisar que o potencial químico desempenhe o papel na transferência de matéia ou reações químicas completamente análogos ao papel da temperatura na transferência de matéria ou reações química ou pressão na transferência de volume.

PROBLEMAS

2.9-1 A hidrogenação de propano (C_3H_8) para formar methano metano (CH_4) procede pela reação

$$C_3H_8 + 2H_2 \rightleftharpoons 3CH_4$$

Determine as relações entre os potenciais químicos e mostre que ambos os problemas e a solução são formalmente idênticos ao Exemplo 1 sobre equilíbrio mecânico.

Capítulo 3

ALGUMAS RELAÇÕES FORMAIS E EXEMPLOS DE SISTEMAS

3.1 A equação de Euler

Tendo sido mostrado como os postulados fundamentais levam a uma solução do problema de equilíbrio, agora faremos uma pausa para examinar de algum modo em maiores detalhes as propriedades matemáticas de equações fundamentais.

A propriedade de homogeneaidade de primeira ordem da relação fundamental permite que a equação seja escrita em uma forma particularmente conveniente, chamada forma de Euler.

Da definição da propriedade homogênea de primeira ordem temos, para algum λ

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \ldots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \ldots, X_t). \tag{3.1}$$

Diferenciando com respeito a λ

$$\frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda X_j)} \frac{\partial \lambda X_j}{\partial \lambda} + \ldots = U(S, X_1, \ldots, X_t), \tag{3.2}$$

ou

$$\frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda S)} S + \sum_{j=1}^{t} \frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda X_j)} X_j U(S, X_1, \ldots, X_t). \tag{3.3}$$

Esta equação é verdadeira para qualquer λ e em particular para $\lambda = 1$, neste caso toma a forma

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^{t} \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + \ldots = U, \tag{3.4}$$

$$U = TS + \sum_{j=1}^{t} P_j X_j. \tag{3.5}$$

Para um sistema simples em particular temos

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \ldots + \mu_r N_r. \tag{3.6}$$

A relação (3.5) ou (3.6) é a particularização para a termodinâmica do teorema de Euler sobre formas homogêneas de primeira ordem. O desenvolvimento precedente reproduz a dedução matemática padrão. Referimos a equação (3.5) ou (3.6) como a relação de Euler.

Na representação da entropia a relação de Euler toma a forma

$$S = \sum_{j=0}^{t} F_j X_j, \tag{3.7}$$

ou

$$S = \left(\frac{1}{T}\right) U + \left(\frac{P}{T}\right) V - \sum_{k=1}^{r} \left(\frac{\mu_k}{T}\right) N_k. \tag{3.8}$$

PROBLEMAS

3.1-1. Escreva cada uma das cindo equações fundamentais fisicamente aceitáveis do problema 1.10-1 na forma de Euler.

3.2 A relação de Gibbs-Duhem

No capítulo 2, chegamos ao critério de equilíbrio envolvendo a temperatura, pressão, e potenciais químicos. Cada um dos parâmetros intensivos entrou na teoria de modo similar, e o formalismo é, de fato, simétrico nos vários parâmetros intensivos. A despeito desta simetria, contudo, o leitor está apto a perceber uma resposta intuitiva aos conceitos de temperatura e pressão, que está faltando, no mínimo em algum grau, no caso do potencial químico. É de interesse, então, observar que os parâmetros intensivos não são todos independentes. Não existe uma relação entre os parâmetros intensivos, e para um sistema de uma única componente μ é uma função de T e P.

A existência de uma relação entre os vários parâmetros intensivos é uma consequência da propriedade homogênea de primeira ordem da relação fundamental. Para um sistema de uma componente esta propriedade permite a relação fundamental ser escrita na forma $u = u(s, v)$, como na equação (2.19); cada um dos três parâmetros intensivos é então também uma função de s e v. A eliminação de s e v entre as três equações de estado produz uma relação entre T, P, e μ.

O aumento pode facilmente ser estendido para o caso mais geral, e novamente consiste de uma contagem direta de variáveis. Suponha que temos uma equação fundamental em $(t + 1)$ variáveis extensivas

$$U = U(S, X_1, X_2, \ldots, X_t), \tag{3.9}$$

resultando, por sua vez, $t + 1$ equações de estado

$$P_k = P_k(S, X_1, X_2, \ldots, X_t). \tag{3.10}$$

Se escolhermos o parâmetro λ da equação (2.14) como $\lambda = 1/X_t$, então temos

$$P_k = P_k(S/X_t, X_1/X_t, X_2/X_t, \ldots, X_{t-1}/X_t, 1). \tag{3.11}$$

Assim, cada $(t+1)$ parâmetros extensivos é uma função de exatamente t variáveis. A eliminação destas t variáveis entre as $(t+1)$ equações produz a relação desejada entre os parâmetros intensivos.

Para determinar a relação funcional explícita que existe entre o conjunto de parâmetros intensivos exige-se o conhecimento da equação fundamental explícita do sistema. Isto é, a forma analítica da relação varia de sistema para sistema. Dada a relação fundamental, o procedimento é evidente e segue a sequência de passos indicados pelas equações (3.9) até (3.11).

A forma diferencial da relação entre os parâmetros intensivos pode ser obtida diretamente da relação de Euler e é conhecido como a relação de Gibbs-Duhem. Tomando a variação infinitesimal da equação (3.5), determinamos

$$dU = TdS + SdT + \sum_{j=1}^{t} P_j dX_j + \sum_{j=1}^{t} X_j dP_j. \tag{3.12}$$

Mas, de acordo com a equação (2.6), certamente sabemos que

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^{t} P_j dX_j, \tag{3.13}$$

então, por subtração determinamos a relação de Gibbs-Duhem

$$SdT + \sum_{j=1}^{t} X_j dP_j = 0. \tag{3.14}$$

Para um sistema simples de uma componente, em particular, temos

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0, \tag{3.15}$$

ou

$$d\mu = -sdT + vdP. \tag{3.16}$$

A variação no potencial químico não é independente das variações na temperatura e pressão, mas a variação de qualquer um pode ser calculada em termos das variações dos outros dois.

A relação de Gibbs-Duhem apresenta a relação entre os parâmetros intensivos na forma diferencial. A integração desta equação produz a relação na forma explícita, e este é um procedimento alternativo ao apresentado nas equações (3.9) até (3.11). A fim de integrar a relação Gibbs-Duhem, deve-se conhecer as equações de estado que nos permitem escrever os X_j em termos dos P_j, ou vice-versa.

O número de parâmetros intensivos capazes de variação independente é chamado de número de *graus de liberdade termodinâmico* de um dado sistema. *Um sistema simples de r componentes possui $r+1$ graus de liberdade termodinâmicos*.

Na representação da entropia a relação de Gibbs-Duhem novamente afirma que a soma dos produtos dos parâmetros extensivos e os diferenciais dos parâmetros intensivos correspondentes anula-se.

$$\sum_{j=1}^{t} X_j dF_j = 0, \tag{3.17}$$

ou

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(a\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^{r} N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0. \tag{3.18}$$

PROBLEMAS

3.2-1. Determine a relação entre T, P, e μ para o sistema com a equação fundamental

$$U = \left(\frac{v_0^2\theta}{R^3}\right)\frac{S^4}{NV^2}$$

.

3.3 Resumo da estrutura formal

Agora resumiremos a estrutura do formalismo termodinâmico na representação da energia. Por questão de clareza, e a fim de ser explícito, consideremos um sistema simples de uma componente. A equação fundamental

$$U = U(S, V, N), \tag{3.19}$$

contém *toda* a informação termodinâmica sobre o sistema. Com as definições de $T = \partial U/\partial S$, e assim por diante, a equação fundamental implica três equações de estado

$$T = T(S, V, N) = T(s, v), \tag{3.20}$$

$$P = P(S, V, N) = P(s, v), \tag{3.21}$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(s, v). \tag{3.22}$$

Se *todas as três* equações de estado são conhecidas, elas podem ser substituídas na relação de Euler, portanto recuperando a equação fundamental. *Assim, a totalidade de todas as três equações de estado é equivalente a equação fundamental* e contém toda a informação termodinâmica a respeito do sistema. Qualquer equação sozinha contém menos informação termodinâmica do que a equação fundamental.

Se duas equações de estado são conhecidas, a relação de Gibbs-Duhem pode ser integrada para obter a terceira. A equação de estado assim obtida conterá uma constante de integração indeterminada. Assim, duas equações de estado são suficientes para determinar a equação fundamental, exceto por uma constante indeterminada.

Um método logicamente equivalente porém mais direto e geralmente mais conveniente de obter a equação fundamental quando duas equações de estado são dadas é por integração direta da relação molar

$$du = Tds - Pdv. \tag{3.23}$$

Claramente, o conhecimento de $T = T(s, v)$ e $P = P(s, v)$ produz uma equação diferencial nas três variáveis u, s, e v, e integrando resulta

$$u = u(s, v), \tag{3.24}$$

que é uma equação fundamental. Novamente, naturalmente, temos uma constante de integração indeterminada.
É sempre possível expressar a energia interna como uma função de outros parâmetros do que S, V, e N. Assim, poderíamos eliminar S de $U = U(S, V, N)$ e $T = T(S, V, N)$ para obter uma equação da forma $U = U(T, V, N)$. Contudo, Eu chamo a atenção que tal equação *não* é uma relação fundamental e não contém toda a informação termodinâmica possível sobre o sistema. De fato, relembrando a definição de T como $\partial U/\partial S$, veremos que $U = U(T, V, N)$ realmente é uma equação diferencial parcial. Mesmo se esta equação fosse integrável, produziria uma equação fundamental com funções indeterminadas. Assim, o conhecimento da relação $U = U(S, V, N)$ permite-nos calcular a relação $U = U(T, V, N)$, mas o conhecimento de $U = U(T, V, N)$ não permite inversamente calcular $U = U(S, V, N)$. Associado com toda equação existe ambos um valor de verdade e um conteúdo informacional. Cada uma das equações $U = U(S, V, N)$ e $U = U(T, V, N)$ pode ser verdadeira, mas apenas a anterior possui o conteúdo informacional ótimo.

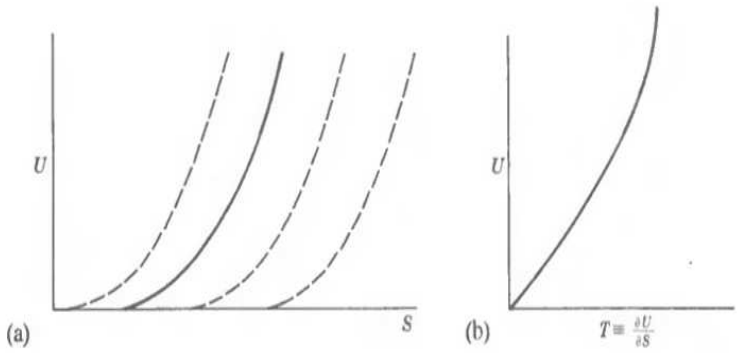


Figura 3.1:

Estas afirmativas são graficamente evidentes se focalizarmos, por exemplo, na dependência de U com S a V e N constantes. Seja esta dependência como a mostrada na curva da fig. (3.1)(a). Esta curva determina univocamente a dependência de U com T, mostrada na fig. (3.1)(b); para cada ponto sobre a curva $U(S)$ existe um U definido e uma inclinação definida $T = \partial U/\partial S$, determinando um ponto sobre a curva $U(T)$. Suponha, contudo, que seja dado a curva $U(T)$ (uma equação de estado) e procuremos recuperar a curva fundamental $U(S)$. Cada uma das curvas tracejadas na fig. (3.1)(a) é *igualmente* compatível com a curva dada $U(T)$, pois todas possuem a mesma inclinação T em um dado U. As curvas diferem por um deslocamento arbitrário, correspondendo a "constante de integração"arbitrária na solução da equação diferencial $U = U(\partial U/\partial S)$. Assim, a fig. (3.1)(a) implica na fig. (3.1)(b), mas a inversa não é verdadeira. Equivalentemente afirmado, apenas $U = U(S)$ é uma relação fundamental. A estrutura formal é ilustrada considerando vários sistemas específicos e explícitos nas seções seguintes deste livro.

Exemplo

Um sistema particular obedece as equações

$$U = \frac{1}{2}PV,$$

e

$$T^2 = \frac{AU^{3/2}}{VN^{1/2}},$$

onde A é uma constante positiva. Determine a equação fundamental.

Solução:

Escrevendo as duas equações na forma de equações de estado na representação da entropia (que é sugerido pelo aparecimento de U, V, e N como parâmetros independentes)

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= A^{1/2}u^{-3/4}v^{1/2}, \\ \frac{P}{T} &= 2A^{-1/2}u^{1/4}v^{-1/2}, \end{aligned}$$

então a forma diferencial da equação fundamental molar (o análogo da equação (3.23)) é

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv, \\ &= A^{-1/2}(u^{-1/4}v^{1/2}du + 2u^{1/4}v^{-1/2}dv), \\ &= 4A^{-1/2}d(u^{1/4}v^{1/2}). \end{aligned}$$

de modo que

$$s = 4A^{-1/2}u^{1/4}v^{1/2} + s_0,$$

e

$$S = 4A^{-1/2}U^{1/4}V^{1/2}n^{1/4} + Ns_0.$$

O leitor deve comparar este método com a técnica alternativa de primeiro integrar a relação de Gibbs-Duhem para obter $\mu(u, v)$, e então inserir as três equações de estado na equação de Euler.

Particular atenção deveria ser tomada da maneira com que ds é integrado para obter s. A equação para ds em termos de du e dv é uma *equação diferencial parcial* – certamente não pode ser integrada termo a termo, nem por qualquer dos métodos familiares para equações diferenciais ordinàrias em um variável independente. nós integramos a equação por “inspeção"; simplesmente “reconhecendo"que $u^{-3/4}v^{1/2}du + 2u^{1/4}v^{-1/2}dv$ é o diferencial de $u^{1/4}v^{1/2}$.

PROBLEMAS

3.3-1. Um sistema particular obedece a duas equações de estado

$$T = \frac{3As^2}{v}, \qquad \textit{a equação de estado térmica}$$

e

$$P = \frac{As^3}{v^2}, \qquad \textit{a equação de estado mecânica}$$

onde A é uma constante.

a) Determine μ como uma função de s e v, e então determine a equação fundamental.

b) Determine a equação fundamental deste sistema por integração direta da forma molar da equação.

3.3-2. é encontrado que um sistema particular obedece as relações

$$U = PV$$

e

$$P = BT^2$$

onde B é constante. Encontre a equação fundamental deste sistema.

3.3-3. Um sistema obedece as equações

$$P = -\frac{NU}{NV - 2AVU},$$

e

$$T = 2C\frac{U^{1/2}V^{1/2}}{N - 2AU}e^{AU/N}.$$

Determine a equação fundamental.

Sugestão: Para integrar, seja

$$s = Du^n v^m e^{-Au},$$

onde D, n, e m são constantes a serem determinadas.

3.3-4. Um sistema obedece a duas equações de estado $u = (3/2)Pv$ e $u^{1/2} = BTv^{1/3}$. Determine a equação fundamental deste sistema.

3.4 O gás ideal simples e gases ideáis simples multicomponentes

Um “gás ideal simples"é caracterizado por duas equações

$$PV = NRT, \tag{3.25}$$

e

$$U = cNRT, \tag{3.26}$$

onde c é uma constante e R é a “constante universal dos gases"($R = N_A k_B = 8.3144$ J/mol K).

Gases compostos de átomos monoatômicos não interagentes (tais como He, Ar, Ne) são observados em satisfazer as equações (3.25) e (3.26) em temperaturas tais que $k_B T$ seja pequeno comparado as energias de excitação eletrônica (isto é, $T \lesssim 10^4$ K), e em pressões baixas ou moderadas. Todos estes tais “gases ideais monoatômicos"possuem um valor de $c = 3/2$.

Sob condições de temperaturas e pressões de algum modo mais restritivas outros gases reais podem obedecer as equações de gases ideáis simples (3.25) e (3.26), mas com outros valores da constante c. Para moléculas diatômicas (tais como O_2 ou NO) tende a existir um região considerável de temperatura para a qual $c \simeq 5/2$ e uma outra região de temperaturas mais altas para a qual $c \simeq 7/2$ (com a fronteira entre estas regiões geralmente ocorrendo em temperaturas da ordem de 10^3 K).

As equações (3.25) e (3.26) permitem-nos determinar a equação fundamental. A aparência explícita da energia U em uma equação de estado (equação (3.26)) sugere a representação da entropia. Reescrevendo as equações na forma apropriada correspondente, temos

$$\frac{1}{T} = cR\left(\frac{N}{U}\right) = \frac{cR}{u}, \tag{3.27}$$

e

$$\frac{P}{T} = R\left(\frac{N}{V}\right) = \frac{R}{v}. \tag{3.28}$$

Destas duas equações de estado entrópicas determinamos a terceira equação de estado

$$\frac{\mu}{T} = f(u,v) \text{ função de } (u,v), \tag{3.29}$$

integrando a relação de Gibbs-Duhem

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right). \tag{3.30}$$

Finalmente, as três equações de estado serão substituídas na equação de Euler

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \left(\frac{\mu}{T}\right)N. \tag{3.31}$$

Procedendo deste modo a relação de Gibbs-Duhem (3.30) torna-se

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u \times \left(-\frac{cR}{u^2}\right)du + v \times \left(-\frac{R}{v^2}\right)dv = -cR\frac{du}{u} - R\frac{dv}{v}, \tag{3.32}$$

e integrando, obtemos

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -cR\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0}. \tag{3.33}$$

Aqui u_0 e v_0 são os parâmetros de um estado de referência fixa, e $(\mu/T)_0$ aparece como uma constante de integração indeterminada. então, da relação de Euler (3.31)

$$S = Ns_0 + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right], \tag{3.34}$$

onde

$$s_0 = (c+1)R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0. \tag{3.35}$$

A equação (3.34) é a equação fundamental desejada; se a constante de integração s_0 fosse conhecida a equação (3.34) conteria toda a informação termodinâmica possível sobre um gás ideal simples.

Este procedimento não é o único método, nem mesmo o método preferido. Alternativamente, e mais diretamente, poderíamos imntegrar a equação molar

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv, \tag{3.36}$$

que, no presente caso, torna-se

$$ds = c\left(\frac{R}{u}\right)du + \left(\frac{R}{v}\right)dv, \tag{3.37}$$

dando, por integração,

$$s = s_0 + cR\ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + R\ln\left(\frac{v}{v_0}\right). \tag{3.38}$$

Esta equação é equivalente a equação (3.34).

Observe que a equação (3.37) é integrável termo a termo, a despeito de sua injunção (no exemplo 3) de que tal abordagem geralmente não é possível. A separação das variáveis independentes u e v em termos separados na equação (3.37) é uma simplificação feliz porém não usual que permite integração termo a termo neste caso especial.

Uma mistura de dois ou mais gases ideais simples – um "gás ideal simples de multicomponentes-- é caracterizado por uma equação fundamental que é simplesmente escrita na forma paramétrica, com a temperatura T desempenhando o papel da variável paramétrica.

$$\begin{aligned} S &= \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R\ln\frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R\ln\left(\frac{V}{N_j v_0}\right), \\ U &= \left(\sum_j N_j c_j\right) RT. \end{aligned} \tag{3.39}$$

A eliminação de T entre estas equações resulta em uma equação simples da forma padrão $S = S(U, V, N_1, N_2, \ldots)$.

A comparação dos termos individuais das equações (3.39) com a expressão para a entropia de um gás ideal de uma componente leva a seguinte interpretação (frequentemente referida como Teorema de Gibbs). *A entropia de uma mistura de gases ideais é a soma das entropias que o gás teria se sozinho ocupasse o volume V na temperatura T. O teorema é, de fato, verdadeiro para todos os gases ideais* (capítulo 13).

É também de interesse observar que a primeira das equações (3.39) pode ser escrita na forma

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j N_j c_j\right) R\ln\frac{T}{T_0} + NR\ln\frac{V}{Nv_0} - R\sum_j N_j \ln\frac{N_j}{N}, \tag{3.40}$$

e o último termo é conhecido como a "entropia de mistura". *Ele representa a diferença entre as entropias de uma mistura de gases e de uma coleção de gases separados cada um na mesma temperatura e na mesma densidade que a mistura original $N_j/V_j = N/V$*, (e portanto na mesma pressão que a mistura original); veja o problema 3.4-15. A íntima similaridade, e a importante distinção, entre o teorema de Gibbs e a interpretação da entropia de mistura de gases ideais deve ser observada cuidadosamente pelo leitor. Uma aplicação da entropia de mistura ao problema da separação isotópica será dado na seção (4.4) (exemplo 4).

O teorema de Gibbs é demonstrado muito elegantemente por um "experimento imaginado"simples. Um cilindro (fig. (3.2)) de volume total $2V_0$ é dividido em quatro câmaras (designadas como α, β, γ, δ) por uma parede fixa no centro e por duas paredes deslizantes. As duas paredes deslizantes estão acopladas de modo que suas distâncias de separação é sempre metade do comprimento do cilindro ($V_\alpha = V_\gamma = 0$ e $V_\beta = V_\delta$). Inicialmente, as duas paredes deslizantes são coincidentes com o final esquerdo e a partição central fixa, respectivamente, de modo que $V_\alpha = V_\gamma = 0$. A câmara β, de volume V_0, é preenchido com uma mistura de N_0 moles de um gás ideal simples

A e N_0 moles de um gás ideal simples B. A câmara δ está inicialmente evacuada. O sistema inteiro é mantido na temperatura T.

A parede deslizante do lado esquerdo é permeável a componente A, mas não a componente B. A partição fixa é permeável a componente B, mas não a componente A. A parede deskizante do lado direito é impermeável a qualquer das componentes.

As paredes deslizantes acopladas são então empurradas quase estaticamente para a direita até que $V_\beta = V_\delta = 0$ e $_\alpha = V_\gamma = V_0$. A câmara α então contém A puro e a câmara γ contém B puro. A mistura inicial, de volume V_0, é portanto separada em duas componentes puras, cada de volume V_0. De acordo com o teorema de Gibbs a entropia final deveria ser igual a entropia inicial, e agora veremos diretamente que isto é, de fato, verdadeiro.

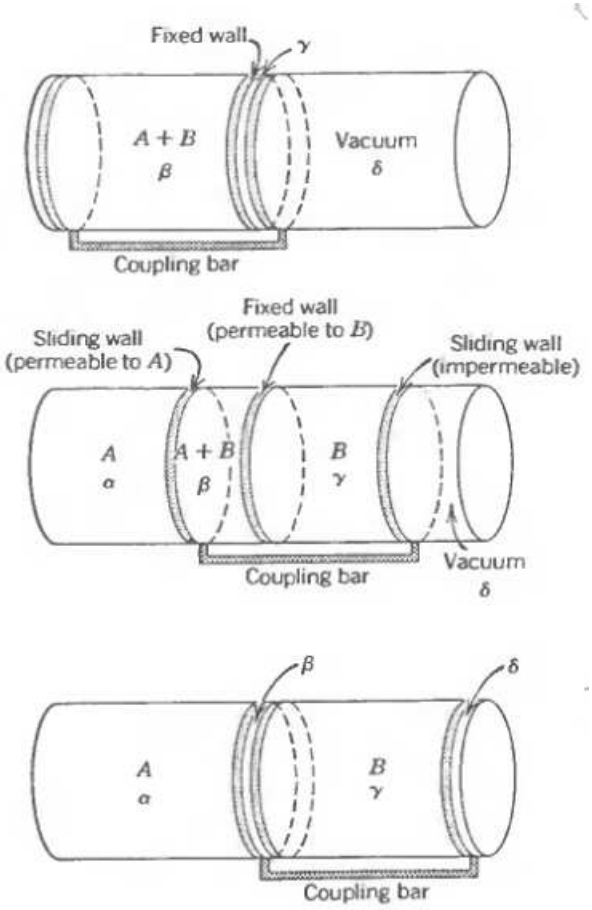


Figura 3.2: Separação de uma mistura de gases ideais, demonstrando o teorema de Gibbs.

Primeiro observemos que a segunda das equações (3.39), afirmando que a energia é uma função apenas de T e do número de moles, assegura que a energia final é igual a energia inicial do sistema. Assim, $-T\Delta S$ é giual ao trabalho feito para mover as paredes acopladas.

A condição de equilíbrio com respeito a transferência da componente A Através da parede do lado esquerdo é

$\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta}$. é deixado para o problema 3.4-14 mostrar que as condições $\mu_{A,\alpha} = \mu_{A,\beta}$ e $\mu_{B,\beta} = \mu_{B,\gamma}$ implicam que

$$P_\alpha = P_\gamma \quad \text{e} \quad P_\beta = 2P_\alpha.$$

Isto é, *a força total sobre as paredes móveis acopladas* ($P_\alpha - P_\beta + P_\gamma$) *anula-se*. Assim nenhum trabalho é realizado ao mover as paredes, e consequentemente nenhuma mudança de entropia companha o processo. A entropia da mistura inicial de A e B, em um volume comum V_0, é precisamente igual a entropia de A puro e B puro, cada em um volume separado V_0. Isto é o teorema de Gibbs.

Finalmente, observemos que o gás ideal simplesconsiderado nesta seção é um caso especial do gás ideal geral, que compreende uma classe muito ampla de gases reais a pressões baixas ou moderadas. O gás ideal geral é novamente caracterizado pela equação de estado mecânica $PV = NRT$ (equação (3.25)), e por uma energia que novamente é uma função da temperatura apenas – mas nãoi simplesmente uma função linear. O gás ideal geral será discutido em detalhe no capítulo 13, e deduções mecânico estatístico das equações fundamentais emergirão no capítulo 16.

PROBLEMAS

Observe que os problemas 3.4-1, 3.4-2, 3.4-3, e 3.4-8 referem-se a “processos quase estáticos"; tais processos são para ser interpretados não como processos reais mas meramente como locais de estado de equilíbrio. Assim podemos aplicar a termodinâmica a tais “processos"quase estáticos; o trabalho feito é uma mudança quase-estática de volume (de V_1 para V_2) é $W = \int PdV$ e o calor transferido é $Q = \int TdS$. A relação de processos reais para estes “processos quase estáticos"quase idealizados será discutida no capítulo 4.

3.4-1. Um “termômetro de gás ideal a volume constante"é construido como mostrado (esuqematicamente) na fig. (3.3). O bulbo contendo o gás é construido de um material com um coeficiente de espansão térmica desprezivelmente

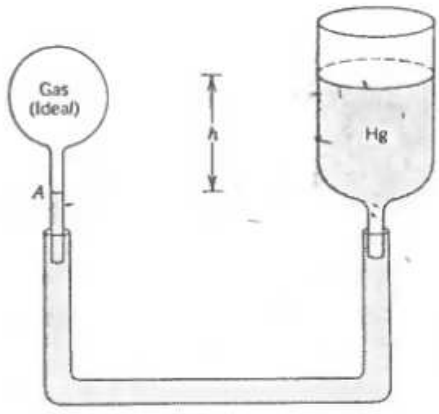


Figura 3.3: Termômetro de gás ideal a volume constante.

pequeno. O ponto A é um ponto de referência marcado sobre a haste do bulbo. O bulbo está conectado por um tubo flexível a um reservatório de mercúrio líquido, aberto para a atmosfera. O reservatório de mercúrio é

levantado ou baixado até que menisco de mercúrio coincida com o ponto de referência A. A altura h da coluna de mercúrio é então lida.

a) Mostre que a pressão do gás é a soma da pressão externa (atmosférica) mais a altura h da coluna de mercúrio multiplicada pelo peso por unidade de volume de mercúrio (quando medido na temperatura de interesse).

b) Usando a equação de estado do gás ideal, explique como a temperatura do gás é então calculada.

c) Descreva um "termômetro de gás ideal a pressão constante"(no qual uma variação de volume seja medido diretamente a pressão constante).

3.4-2. Mostre que a relação entre o volume e a pressão de um gás ideal monoatômico sofrendo uma compressão adiabática quase-estática ($dQ = TdS = 0$), $S =$ constante) é

$$Pv^{5/3} = (P_0 v_0^{5/3} e^{-2s_0/3R}) e^{2s/3R} = \text{ constante}$$

Esquematize uma família de tais "adiabáticas"em um gráfico de P versus V. Determine a relação correspondente para um gás ideal simples.

3.4-3. Dois moles de um gás ideal monoatômico estão a temperatura de 0° C e um volume de 45 litros. O gás é expandido adiabaticamente ($dQ = 0$) e quase estaticamente até que sua temperatura baixa para -50° C. Qual são suas pressões inicial e final e seu volume final?

Resposta:

$P_i = 0.1$ MPa, $V_f = 61 \times 10^{-3}$ m^3

3.4-4. Executando a integral $\int PdV$, calcule o trabalho realizado pelo gás no problema 3.4-3. Também calcule as energia inicial e final, e comprove que a diferença entre estas energias é o trabalho realizado.

3.4-5. Em uma máquina particular um gás é comprimido no tranco inicial do pistão. Medidas das temperaturas instantâneas, executadas durante a compressão, revelam que a temperatura aumenta de acordo com com

$$T = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\eta} T_0$$

onde T_0 e V_0 são a temperatura e volume iniciais, e η é uma constante. O gás é comprimido para o volume V_1 (onde $V_1 < V_0$). Suponha que o gás seja ideal monoatômico, e suponha que o processo seja quase estático.

a) Calcule o trabalho W realizado sobre o gás.

b) Calcule a variação na energia $|DeltaU$ do gás.

c) Calcule o calor transferido Q para o gás (Através das paredes do cilindro) usando os resultados de (a) e (b).

d) Calcule o calor transferido diretamente integrando $dQ = TdS$.

e) Dos resultados de (c) ou (d), para qual valor de eta é $Q = 0$? Mostre que para este valor de η os locais atravessados coincidem com uma adiabática (como calculado no Problema 3.4-2).

3.4-6. Determine as três equações de estado do “gás ideal simples"(equação (3.34)). Mostre que estas equações de estado satisfazem a relação de Euler.

3.4-7. Determine as quatro equações de estado de uma mistura de duas componentes de gases ideais simples (equações (3.39)). Mostre que estas equações de estado satisfazem a relação de Euler.

3.4-8. Se um gás ideal monoatômico é permitido expandir-se em uma região evacuada, portanto aumentando seu volume de V para λV, e se as paredes são rígidas e adiabáticas, qual é a razão entre as pressões inicial e final? Qual é a razão entre as temperaturas inicial e final? Qual é a diferença entre as entropias inicial e final?

3.4-9. Um tanque possue um volume de 0.1 m^3 e está preenchido com gás He a uma pressão de 5×10^6 Pa. Um segundo tanque possue um volume de 0.15 m^3 e é preenchido com gás He a pressão de 6×10^6 Pa. Uma vàlvula conectando os dois tanques é aberto. Supondo He seja um gás ideal monoatômico e as paredes dos tanques são adiabáticas e rígidas, determine a pressão final do sistema.

Sugestão: Observe que a energia interna é constante.

Resposta: $P_f = 5.6 \times 10^6$ Pa

3.4-10. a) Se a temperatura dentro dos dois tanques do Problema 3.4-9, antes de abrir a vàlvula, tivesse sido $T = 300$ K e 350 K, respectivamente, qual seria a temperatura final?

b) Se o primeiro tanque contivesse He em uma temperatura inicial de 300 K, e o segundo contivesse um gás ideal diatômico com $c = 5/2$ e uma temperatura inicial de 350 K, qual seria a temperatura final?

Resposta

a) $T_f = 330$ K

b) $T_f = 337$ K

3.4-11. Mosatre que a pressão de um gás ideal simples multicomponentes pode ser escrito como a soma de “pressões parciais"P_j, onde $P_j \equiv N_j RT/V$. Estas “pressões parciais"são quantidades puramente formais não sujeitas a observação experimental. (Do ponto de vista mecanicista da teoria cinética a pressão parcial P_i é a contribuição para a pressão total que resulta do bombardeio da parede pelas moléculas da espécie i – uma distinção que pode ser feita apenas quando as moléculas são não interagentes, como no gás ideal.)

3.4-12. Mostre que μ_j, o potencial eletroquímico da j–ésima componente em um gás ideal simples de multicomponentes, satisfaz

$$\mu_j = RT \ln \left(\frac{N_j v_0}{V} \right) + (\text{função de } \ T$$

e determine a forma explícita da “função de T".

Mostre que μ_j pode ser expressa em termos das “pressões parciais"(Problema 3.4-11) e da temperatura.

3.4-13. Uma partição impermeável, diatérmica, e rígida divide um vasilhame em dois subvolumes, cada de volume V. Os subvolumes contém, respectivamente, um mol de H_2 e três moles de Ne. O sistema é mantido a temperatura constante T. A partição é subitamente tornada permeável ao H_2, mas não Ne, e equilíbrio é permitido ser reestabelecido. Determine o número de moles e as pressões.

3.4-14. Use os resultados dos problemas 3.4-11 e 3.4-12 para estabelecer os resultados $P_\alpha = P_\gamma$ e $P_\beta = 2P_\alpha$ na demonstração do teorema de Gibbs no final desta seção.

3.4-15. Uma partição impermeável, diatérmica, e rígida divide um vasilhame em dois subvolumes, de volumes nV_0 e mV_0. Os subvlumes contém, respectivamente, n moles de H_2 e m moles de Ne, cada a ser considerada como um gás ideal. O sistema é mantido a temperatura constante T. A partição é subitamnente rompida e o equilíbrio é novamente permitido. Determine a pressão inicial em, cada subvoilume e pressão final. Determine a variação na entropia do sistema. Como está este resultado relacionado “a entropia de mistura"(o último termo na equação (3.40))?

3.5 O fluido ideal de van der Waals

Gases reais raramente satisfazem a equação de estado do gás ideal exceto no limite de baixa densidade. Uma melhoria sobre a equação de estado mecânica (3.28) foi sugerida por J. D. van der Waals em 1873.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \tag{3.41}$$

Aqui a e b são duas constantes empíricas característica do gás particular. Em termos estritamente quantitativos o sucesso da equação tem sido modesto, e para aplicações práticas detalhadas tem sido suplantada por equações empíricas mais complicadas com cinco ou mais constantes empíricas. Contudo, a equação de van der Waals é de notável sucesso ao representar as características qualitativas de fluidos reais, incluindo a transição gás-líquido.

O raciocínio heurístico que fundamenta a equação de van der Waals é intuitivamente plausível e informativa, embora este raciocínio esteja fora do domínio da termodinâmica. A equação do gás ideal $P = RT/v$ é conhecida como originada de um modelo de moléculas pontuais movendo-se independentemente e colidindo com as paredes para exercer a pressão P. Duas correções simples a esta picture são plausíveis. A primeira correção reconhece que as moléculas não são partículas pontuais, mas que cada possui um volume não nulo b/N_A. Dessa forma, o volume V na equação do gás ideal é trocado por $V - Nb$; o volume total diminuido do volume Nb ocupado pelas moléculas em si.

A segunda correção aparece da existência de forças entre as moléculas. Uma molécula no interior do vasilhame está sob a ação de forças intermoleculares em todas as direções, que portanto tendem ao cancelamento. Mas uma molécula aproximando-se da parede do vasilhame experimenta uma atração contrária em direção as moléculas restantes, e esta força por sua vez, reduz a pressão efetiva que a molécula exerce ao colidir com a parede do vasilhame. Esta diminuição da pressão deve ser proporcional ao número de *pares* de moléculas interagentes, ou do quadrado do número de moléculas por unidade de volume $(1/v^2)$; daí o segundo termo na equação de van der Waals.

A mecânica estatística fornece uma dedução mais quantitativa e formal da equação de van der Waals, mas também revela que existe uma série infinita de correções de ordens superiores além daquelas dadas na equação (3.41). O truncamento dos termos de orden superiores que fornece a equação de van der Waals simples resulta em uma equação com características *qualitativas* apropriadas, e com razoável (mas não ótima) precisão quantitativa.

A equação de van der Waals deve ser suplementada com uma equação de estado térmica a fim de definir o sistema completamente. É instrutivo não simplesmente apelar para o experimento, mas em vez disso perguntar pela a mais simples possível (e razoável) equação de estado térmica que pode ser emparelhada com a equação de estado de van der Waals. Infelizmente, não estamos livres simplesmente para adotar a equação de estado térmica de um gás ideal, pois o formalismo termodinâmico impõe uma condição de consistência entre as duas equações de estado. Seremos forçados a alterar a equação do gás ideal ligeiramente.

Escrevemos a equação de van der Waals como

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2}\frac{1}{T}, \tag{3.42}$$

e a procura pela equação de estado adicional deve ser da forma

$$\frac{1}{T} = f(u,v). \tag{3.43}$$

Estas duas equações permitem-nos integrar a equação molar

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv, \tag{3.44}$$

para obter a equação fundamental. Contudo, se ds é uma diferencial exata, exige-se que as derivadas parciais de segunda ordem mistas devem ser iguais

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v}, \tag{3.45}$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\right)_u = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{P}{T}\right)_v, \tag{3.46}$$

de onde segue

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\right)_u &= \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2}\frac{1}{T}\right)_v, \\ &= -\frac{a}{v^2}\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{1}{T}\right)_v. \end{aligned} \tag{3.47}$$

Esta condição pode ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial(v)}\left(\frac{1}{T}\right)_u = \frac{\partial}{\partial(u/a)}\left(\frac{1}{T}\right) - v. \tag{3.48}$$

Isto é, a função $1/T$ deve depender das duas variáveis $1/v$ e u/a de tal modo que as duas derivadas sejam iguais. Um modo possível de executar isto é fazer $1/T$ depender apenas da soma $(1/v + u/a)$. Primeiro relembremos que para

um gás ideal simples $1/T = cR/u$; isto sugere que a mudança mais simples possível consistente com a equação de van der Waals é

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + a/v}. \tag{3.49}$$

Para os propósitos de ilustração através deste texto referiremos ao sistema hipotético caracterizado pela equação de estado de van der Waals (3.41) e pela equação (3.49) como o “fluido ideal de van der Waals".

Observe que a equação (3.41), embora referenciada como a “equação de estado de van der Waals", não está na forma apropriada de uma equação de estado. Contudo, das equações (3.49) e (3.42) obtemos

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v - b} - \frac{acR}{uv^2 + av}. \tag{3.50}$$

As duas equações precedentes são as equações de estado apropriadas na representação da entropia, expressando $1/T$ e P/T como funções de u e v.

Com as duas equações de estado somos agora capazes de obter a relação fundamental. É deixado para o leitor mostrar que

$$S = NR\ln[(v - b)(u + a/v)^c] + Ns_0, \tag{3.51}$$

onde s_0 é uma constante. Como no caso do gás ideal, a equação fundamental não satisfaz o teorema de Nerst, e não pode ser válido a temperaturas muito baixas.

Veremos mais tarde (no capítulo 9) que o fluido ideal de van der Waals é instável em certas regiões de temperatura e pressão, e que ele se separa espontaneamente em duas fases (“líquido"e “gás"). A equação fundamental (3.51) é muito rica para a ilustração dos princípios termodinâmicos.

As constantes de van der Waals para vários gases reais são dados na tabela (3.1). As constantes a e b são obtidas

TABLE 3.1
Van der Waals Constants and Molar Heat Capacities of Common Gases[a]

Gas	*a (Pa-m^6)*	*b (10^{-6}m^3)*	*c*
He	0.00346	23.7	1.5
Ne	0.0215	17.1	1.5
H_2	0.0248	26.6	2.5
A	0.132	30.2	1.5
N_2	0.136	38.5	2.5
O_2	0.138	32.6	2.5
CO	0.151	39.9	2.5
CO_2	0.401	42.7	3.5
N_2O	0.384	44.2	3.5
H_2O	0.544	30.5	3.1
Cl_2	0.659	56.3	2.8
SO_2	0.680	56.4	3.5

pelo ajuste de curvas empíricas às isotermas de van der Waals na vizinhança de 273 K; elas representam isotermas mais

distantes menos satisfatoriamente. Os valores de c são baseados nas capacidades caloríficas molares a temperaturas ambientes.

PROBLEMAS

3.5-1. são cada dos pares de equação listados compatíveis (relembre a equação (3.46))? Se assim, determine a equação fundamental do sistema.

a) $u = aPv$ e $Pv^2 = bT$

b) $u = aPv^2$ e $Pv^2 = bT$

c) $P = (u/v)(c + buv)/(a + buv)$ e $T = u/(a + buv)$

3.5-2. Determine a relação entre o volume e a temperatura de um fluido ideal de van der Waals em uma espansão adiabática quase-estática (isto é, em uma espansão isentrópica, com $dQ = TdS = 0$, ou $S =$ constante.

3.5-3. Repita o Problema 3.4-3 para CO_2, em vez de um gás ideal monoatômico. Suponha que CO_2 pode ser representada por um fluido ideal van der Waals com constantes como dadas na tabela (3.1).

Em que pressão aproximada o termo $(-a/v^2)$ na equação de estado de van der Waals fará uma correção 10 % a pressão a temperatura ambiente?

Resposta: $V_f = 0.091m^3$

3.5-4. Repita as partes (a), (b), e (c) do problema 3.4-5, supondo que $\eta = -1/2$ e que o gás é um fluido ideal de van der Waals.

Mostre que seus resultados para ΔU e para W (e portanto Q) reduz aos resultados do Problema 3.4-5 (para $\eta = -1/2$) como as constantes de van der Waals a e b vai a zero, e $c = 3/2$. Relembre que $\ln(1 + x) \simeq x$, para x pequeno.

3.5-5. Considere um gás de van der Waals contido no aparato descrito no problema 3.4-1 (isto é, no "termômetro de gás a volume constante").

a) Suponha seja conhecido de antemão que o gás obedeça equação de estado de van der Waals, mostre que o conhecimento de duas temperaturas de referência permite-nos calcular as constantes de van der Waals a e b.

b) Conecendo as constantes a e b, mostre que o aparato pode então ser usado como um termômetro, para medir qualquer outra temperatura.

c) Mostre que o conhecimento de três temperaturas de referência permite-nos determinar se um gás satisfaz a equação de estado de van der Waals, e se assim o faz, permite-nos medir qualquer outro temperatura.

3.5-6. Um mol de um gás ideal monoatômico e um mol de Cl_2 estão contidos em um cilindro rígido e estão separados por um pistão interno móvel. Se os gases estão a uma temperatura de 300 K o pistão é observado estar

precisamente no centro do cilindro. Determine a pressão de cada gás. Tratar Cl_2 como um gás de van der Waals (veja a tabela (3.1)).

Resposta: $P = 3.5 \times 10^7$ Pa

3.6 Radiação eletromagnética

Se as paredes de “qualquer"vasilhame são mantidas a uma temperatura T é determinado que o vasilhame é, de fato, o repositório de energia eletromagnética. Os teóricos de física quântica podem considerar o vasilhame como contendo fótons, o engenheiro pode ver o vasilhame como uma cavidade ressonante suportando modos eletromagnéticos, enquanto os termodinamicistas clássicos podem evitar quaisquer de tais modelos mecanicistas. De qualquer ponto de vista, as equações de estado empíricas de tais cavidades eletromagnéticas é a “lei de Stefan-Boltzmann"

$$U = bVt^4, \tag{3.52}$$

e

$$P = \frac{U}{3V}, \tag{3.53}$$

onde b é uma constante particular ($= 7.56 \times 10^{-16}$ J/m^{3}K^4) que será calculada de princípios básicos na seção (16.8). Será observado que estas equações de estado empíricas são funções de U e V, mas não de N. Esta observação chama nossa atenção para o fato de que na cavidade “vazia"não existem partículas conservadas a serem contadas por um parâmetro N. A radiação eletromagnética dentro da cavidade é governada por uma equação fundamental da forma $S = S(U, V)$ no qual existem apenas duas em vez de três parâmetros extensivos independentes!

Para radiação eletromagnética as duas equações de estado conhecidas constituem um conjunto completo, que necessita apenas ser substituída na relação de Euler truncada

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V, \tag{3.54}$$

para fornecer uma relação fundamental. Para este propósito reescrevemos as equações (3.52) e (3.53) na forma apropriada de equações de estado entrópica

$$\frac{1}{T} = b^{\frac{1}{4}} \left(\frac{V}{U}\right)^{\frac{1}{4}}, \tag{3.55}$$

e

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{3} b^{1/4} \left(\frac{U}{V}\right)^{3/4}, \tag{3.56}$$

de modo que a relação fundamental torna-se, com a substituição na (3.54)

$$S = \frac{4}{3} b^{1/4} U^{3/4} V^{1/4}. \tag{3.57}$$

PROBLEMAS

3.6-1. O universo é considerado pelos cosmologistas como sendo uma cavidade eletromagnética em espansão contendo radiação que agora está a temperatura de 2.7 K. Qual será temperatura da radiação quando o volume do universo é duas vezes seu valor presente? Suponha que a espansão seja isentrópica (isto sendo uma previsão não óbvia cálculos de modelos cosmológicos).

3.6-2. Suponha que radiação eletromagnética preenchendo o universo esteja em equilíbrio em $T = 2.7$ K, qual é a pressão associada com esta radiação? Expresse a resposta tanto em pascais quanto em atmosferas.

3.6-3. A densidade de matéria (primariamente átomos de hidrogênio) no espaço intergalàtico é tal que sua contribuição para a pressão é da ordem de 10^{-23} Pa.

a) Qual é a densidade aproximada de matéria (em átomos/m^3) no espaço intergalàtico?

b) Qual é a razão da energia cinética de matéria para a energia de radiação no espaço intergalàtico? (Relembre os problemas 3.6-1 e 3.6-2.)

c) Qual é a razão da energia *total* de matéria (isto é, a soma da energia cinética mais a energia relativística mc^2) para a energia de radiação no espaço intergalàtico?

3.7 A tira de elástico

Uma utilidade de algum modo diferente do formalismo termodinâmico é ilustrado pela consideração das propriedades físicas de um elástico; a termodinâmica restringe e guia a construção de modelos fenomenológicos simples para sistemas físicos.

Suponha que estejamos interessados em construir um modelo descritivo para as propriedades de um elástico. O elástico consiste de um fibrado de cadeias longas de moléculas de polímeros. As quantidades de interesse macroscópico são o comprimento L, a tensão τ, a temperatura T e a energia U do elástico. O comprimento desempenha um papel análogo ao volume e a tensão desempenha um papel análogo ao negativo da pressão ($\tau \sim -P$). Um análogo do número de moles pode ser associado com o número de unidades de monômeros no elástico (mas este número não é geralmente variável e pode ser tomado aqui como constante e suprimido na análise).
Uma representação qualitativa de observações experimentais pode ser resumida em duas propriedades. Primeiro, a comprimento constante a tensão *aumenta* com a temperatura – uma propriedade bastante surpreendente que está em marcante contraste ao comportamento de um fio metálico estirado. Segundo, a energia é observado ser essencialmente independente do comprimento, no mínimo para comprimentos mais curtos que o “limite elástico"do elástico (um comprimento correspondente ao desenroscamento ou estiramento das cadeias de polímeros).

A representação mais simples da última observação seria a equação

$$U = cL_0T, \tag{3.58}$$

onde c é uma constante e L_0 (também constante) é o comprimento não esticado do elástico. A linearidade do comprimento com a tensão, entre o comprimento não esticado e o comprimento limite elástico L_1, é representado por

$$\tau = bT\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}, \qquad L_0 < L < L_1 \tag{3.59}$$

onde b é uma constante. A inserção do fator T nesta equação (em vez de T^2 ou alguma outra função de T) é ditado pela condição de consistência termodinâmica das duas equações de estado. Isto é, como na equação (3.46)

$$\frac{\partial}{\partial L}\left(\frac{1}{T}\right)_U = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{-\tau}{T}\right)_L, \tag{3.60}$$

que dita o fator linear T na equação (3.59). Então

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\tau}{T}dL = cL_0\frac{dU}{U} - b\frac{L - L_0}{L_1 - L_0}dL, \tag{3.61}$$

e a equação fundamental correspondentemente é

$$S = S_0 + cL_0 \ln\frac{U}{U_0} - \frac{b}{2(L_1 - L_0)}(L - L_0)^2. \tag{3.62}$$

Embora esta equação fundamental tenha sido construída baseada apenas na mais qualitativa das insformações, ela representa propriedades empíricas razoávelmente, e mais importante, consistentemente. O modelo ilustra a maneira com que a termodinâmica guia o cientista na construção de modelos elementares.

Um modelo de algum modo mais sofisticado de elasticidade de polímeros será derivado pela mecânica estatística no capítulo 15.

PROBLEMAS

3.7-1. Para o modelo de elástico, calcule a variação fracinal em $(L - L_0)$ que resulta de um aumento δT na temperatura, a tensão constante. Expresse o resultado em termos do comprimento e da temperatura.

3.7-2. Um elástico é estirado por uma quantidade dL, a T constante. Calcule o calor transferido dQ para o elástico. Também calcule o trabalho feito. Como estão estes relacionados e por que?

3.7-3. Se a energia do elástico não estirado fosse encontrado aumentar quadraticamente com T, de modo que a equação (3.58) fosse para ser trocada por $U = cL_0T^2$, a equação (3.59) exigiria alteração? Novamente determine a equação fundamental do elástico.

3.8 Variáveis sem vínculos; sistemas magnéticos

Nas seções precedentes vimos exemplos de vários sistemas específicos, enfatizando a grande diversidade de tipos de sistemas aos quais a termodinâmica se aplica e ilustrando os vínculos sobre modelagem analítica de sistemas simples. Nesta seção, daremos um exemplo de um sistema magnético. Aqui temos um propósito adicional, pois

embora a estrutura geral da termodinâmica seja representada por exemplos já dados, “peculiaridades"estão associadas com certos parâmetros termodinâmicos. Sistemas magnéticos são particularmente predispostos a tais peculiaridades individuais, e eles ilustram bem as considerações especiais que ocasionalmente são exigidas.

A fim de assegurar a homogeneidade magnética focalizaremos nossa atenção nas amostras elipsoidais em campos externos homogêneos, com um eixo de simetria da amostra paralelo ao campo externo. Por simplicidade, supomos nenhuma anisotropia magnetocristalina, ou, se tal existe, que o “eixo fàcil"esteja paralelo ao campo externo. Além do mais, inicialmente, consideremos apenas sistema paramagnéticos ou diamagnéticos – isto é, sistemas em que a magnetização anula-se na ausência de campos magnéticos impostos externamente. Em nossa eventual consideração de transições de fases incluiremos a transição para a fase ferromagnética, na qual o sistema desenvolve uma magnetização espontânea.

Como mostrado no apêndice B, o parâmetro extensivo que caracteriza o estado magnético é o momento de dipolo magnético I do sistema. A equação fundamental do sistema é da forma $U = U(S, V, I, N)$. No caso mais geral de uma amostra elipsoidal que não seja coaxial com o campo externo, o parâmetro simples I seria trocado por três coordenadas cartesianas do momento amgnético: $U(S, V, I_x, I_y, I_z, N)$. A estrutura termodinâmica do problema é mais convenientemente ilustrado no caso de um parâmetro.

O parâmetro intensivo conjugado ao momento magnético I é B_e, *o campo magnético externo* que existiria na ausencia do sistema

$$B_e = \left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_{S,V,N}. \tag{3.63}$$

A unidade de B_e é o Tesla (T), e as unidades de I são Joules/Tesla (J/T).

É necessário observar uma sutileza de definição implícita nestas identificações de parâmetros extensivos e intensivos (veja o apêndice B). A energia U é aqui construída como a energia apenas do sistema material; de fato o “vàcuo"ocupado pelo sistema deve ser atribuido a energia $(1/2)\mu_0^{-1}B_e^2V$ (onde μ_0, a permeabilidade do espaço livre, possui o valor $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ tesla-metro/ampère). Assim, a *energia total* dentro da região espacial ocupada por um sistema é $U + (1/2)\mu_0^{-1}B_e^2V$. Se o “termo de vácuo"na energia está associado com o sistema ou é tratado separadamente (como fizemos) é um assunto de escolha arbitrária, mas considerável confusão pode aparecer se diferentes convenções não são cuidadosamente distinguidas. Para repetir, a energia U é a variação na energia dentro de uma região particular no campo quando o sistema material é introduzido; ele exclui a enegia $(1/2)\mu_0^{-1}B_e^2V$ da região antes da introdução do sistema.

A relação de Euler para um sistema magnético é agora

$$U = TS - PV + B_eI + \mu N, \tag{3.64}$$

e a relação de Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + IdB_e + Nd\mu = 0. \tag{3.65}$$

Uma “peculiaridade"de sistemas magnéticos torna-se evidente se tentamos considerar problemas análogos aqueles das seções (2.7 e (2.8) – a saber, a condição de equilíbrio de dois subsistemas seguindo a remoção de

um vínculo. Logo descobriremos que não temos a capacidade de restringir o momento magnético; *na prática o momento magnético é sempre sem vínculo!* Podemos especificar e controlar o campo magnético aplicado a uma amostra (exatamente como podemos controlar a pressão), e portanto podemos levar ao valor desejado do momento magnético. Podemos mesmo manter esse valor do momento magnético constante monitorando seu valor e continuamente ajustando o campo magnético – novamente, exatamente como podemos manter o volume de um sistema constante por mecanismos de retroalimentação que continuamente ajusta a pressão externa. Mas que é muito diferente de simplesmente envolver o sistema em uma parede restritiva. *Não existem paredes restritivas com respeito ao momento magnético*.

A despeito do fato de que o momento magnético é uma variável não restringível, a estrutura global da teoria termodinâmica ainda se aplica. A equação fundamental, a equação de estado, as relações de Gibbs-Duhem e de Euler mantém suas relações mútuas. A não disponibilidade de paredes restritivas para o momento magnético pode ser visto como um "mero truque experimental", que não influencia significativamente a aplicabilidade da teoria termodinâmica.

Finalmente, para ancorar a discussão de sistemas magnéticos em um exemplo explícito, a equação fundamental de um sistema modelo paramagnético simples é

$$U = NRT_0 exp\left[\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2}\right], \tag{3.66}$$

onde T_0 e I_0 são constantes positivas. Este modelo não descreve qualquer sistema particular conhecido – é imaginado para fornecer um modelo simples, tratável sobre o qual exemplos e problemas podem se basear, e para ilustrar interações termomagnéticas características. Deixaremos para os problemas explorar algumas destas propriedades.

Com o caso magnético sempre em mente como um protótipo para generalizações, retornaremos a consideração explícita de sistemas simples.

PROBLEMAS

3.8-1. Calcule as três equações de estado do modelo paramagnético da equação (3.66). Isto é, calcule $T(S, I, N)$, $B_e(S, I, N)$, e $\mu(S, I, N)$. (Observe que a equação fundamental deste problema é independente de V, e que mais geralmente exisirão quatro equações de estado.) Mostre que as três equações de estado satisfazem a relação de Euler.

3.8-2. Repita o problema 3.8-1 para um sistema com a equação fundamental

$$U = \frac{\mu_0}{2N\chi} I^2 + N\varepsilon exp(2S/NR),$$

onde χ e ε são constantes positivas.

3.9 Capacidade calorífica molar e outras derivadas

As primeiras derivadas da equação fundamental tem sido visto possuirem significado físico importante. As várias segundas derivadas são descritivas de propriedades materiais, e estas segundas derivadas frequentemente são as

quantidades de interesse físico mais direto. Dessa forma exibiremos umas poucas segundas derivadas particularmente úteis e ilustraremos suas utilidades. No capítulo 7, retornaremos ao estudo da estrutura formal de tais segundas derivadas, demonstrando que apenas um pequeno número são independentes e que todos os outros podem estar relacionados a estes poucos por um “esquema de redução"sistemático. Para sistemas não magnéticos simples o conjunto básico de derivadas (para o qual um amplo conjunto de outras podem estar relacionadas) são exatamente três.

O *coeficiente de espansão térmica* é definido por

$$\alpha \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \tag{3.67}$$

O coeficiente de espansão térmico é o aumento fracional no volume por unidade de aumento na temperatura de um sistema mantido a pressão constante (e número de moles constante).

A *compressibilidade isotérmica* é definida por

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T . \tag{3.68}$$

A compressibilidade isotérmica é o decréscimo fracional no volume por unidade de aumento de pressão a temperatura constante.

A *capacidade calorífica molar a pressão constante* é definida por

$$c_P \equiv T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P . \tag{3.69}$$

A capacidade calorífica molar a pressão constante é o fluxo de calor quase-estático por mol exigido para produzir um aumento de uma unidade na temperatura de um sistema mantido a pressão constante.

Para sistemas de número de moles constante todas as outras segundas derivadas podem ser expressas em termos destas três, e estas três são portanto normalmente tabuladas como funções de temperatura e pressão para uma ampla variedade de materiais.

A origem das relações entre segundas derivadas pode ser entendida em princípio neste ponto, embora deixemos para fazer uma exploração completa no capítulo 7. Talvés a mais simples de tais relações seja a identidade

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} , \tag{3.70}$$

que segue diretamente do teorema elementar do cálculo para o efeito que as duas segundas derivadas parciais mistas de U com respeito a V e S são iguais

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) . \tag{3.71}$$

As duas quantidades aparecendo na equação (3.70) possuem interpetações físicas diretas e cada uma pode ser medida. A quantidade $(\partial T/\partial V)_{S,N}$ é a variação de temperatura associada com a espansão adiabática do volume; a quantidade $(\partial P/\partial S)_{V,N}$, quando escrita como $T(dP/dQ)_{V,N}$ é o produto da temperatura e a variação na pressão associada com uma introdução de calor dQ no sistema a volume constante. A predição de igualdade destas quantidades

aparentemente descorrelacionadas é um resultado não trivial; de fato, o primeiro “triunfo"da teoria. Desnecessário dizer que, a previsão é corroborada pelo experimento.

O análogo da equação (3.70), na representação da entropia, é

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)_{U,N} = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{P}{T}\right)_{V,N}, \tag{3.72}$$

e reconhecemos que esta é precisamente a identidade que invocamos na equação (3.46) em nossa busca por uma equação de estado térmica a ser emparelhada com a equação de van der Waals.

No capítulo 7, mostramos em considerável detalhe que estas igualdades são prototipos de uma classe geral de relações análogas referidas como equações de Maxwell. Embora as relações de Maxwell possuam a forma simples da igualdade de duas derivadas, elas, por sua vez, são casos degenerados de um teorema mais geral que assegura que deve existir uma relação entre quaisquer *quatro* derivadas. Estas relações gerais permite qualquer segunda derivada (a N constante) ser expressa em termos do conjunto básico c_P, α, e κ_T.

Para ilustrar tais relações antecipadamente, primeiro introduzimos duas segundas derivadas adicionais de interesse prático; a compressibilidade adiabática κ_S e capacidade calorífica molar a volume constante c_v.

A compressibilidade adiabática é definida por

$$\kappa_s = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S. \tag{3.73}$$

Esta quantidade caracteriza o decréscimo fracional no volume associado com um aumento isentrópico na pressão (isto é, para um sistema que éadiabaticamente isolado).

A capacidade calorífica molar a volume constante, definido por

$$c_v \equiv T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{N}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V, \tag{3.74}$$

mede o fluxo de calor quase-estático por mol exigido para produzir aumento unitàrio na temperatura de um sistema mantido a volume constante.

No capítulo 7, mostramos que

$$c_P = c_v + \frac{TV\alpha^2}{Nc_P}, \tag{3.75}$$

e

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{Nc_P}. \tag{3.76}$$

Novamente, nosso propósito aqui não é focalizar sobre as relações detalhadas (3.75) e (3.76), mas introduzir definições de c_P, α, e κ_T, para chamar atenção para o fato de que c_P, α e κ_T estão normalmente tabuladas como funções de T e P, e para frisar que todas as outras derivadas (tais como c_v e κ_S) podem estar relacionadas a c_P, α, e κ_T. Uma abordagem sistemática a todas de tais equações, é um dispositivo mnemônico para relembrá-las quando necessário, é apresentado no capítulo 7.

O problema 3.9-6 é particularmente recomendado ao estudante.

Exemplo

Para um material particular c_P, α, e κ_T são tabulados como funções de T e P. Determine o volume molar v como uma função de T e P.

Solução:

Consideremos o "plano $T - P$". As quantidades c_P, α, e κ_T são funções conhecidas em todos os pontos do plano, e procuramos calcular $v(T, P)$ em um ponto arbitrário no plano. Então

$$\begin{aligned} dv &= \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT, \\ &= -v\kappa_T dP + v\alpha dT, \end{aligned}$$

ou

$$\frac{dv}{v} = -\kappa_T dP + \alpha dT.$$

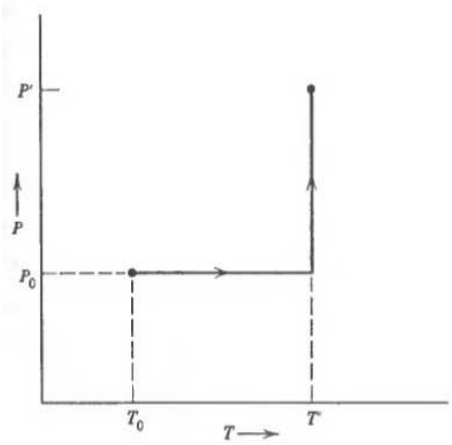
Se (T_0, P_0) é um ponto de referência escolhido no plano, e se (T', P') é um ponto de interesse, podemos integrar ao longo do caminho mostrado (ou qualquer outro caminho conveniente). Para o caminho que temos escolhido o termo em dP anula-se para a seção do caminho "horizontal", e o termo em dT anula-se para a seção do caminho "vertical", de modo que

$$\int \frac{dv}{v} = \int_{T_0}^{T'} \alpha(T, P_0) dT - \int_{P_0}^{P'} \kappa_T(T', P) dP,$$

ou

$$\ln \frac{v'}{v_0} = \int_{T_0}^{T'} \alpha(T, P_0) dT - \int_{P_0}^{P'} \kappa_T(T', P) dP.$$

O valor do volume molar no ponto de referência (v_0) dece ser especificado; somos então capazes de relacionar todos os outros volumes a este volume.



PROBLEMAS

3.9-1. a) Mostre que para o gás ideal simples de multicomponentes

$$\begin{aligned} c_v &= \bar{c}R, \\ \alpha &= 1/T, \\ \kappa_T &= 1/P, \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \kappa_S &= \frac{\bar{c}}{\bar{c}+1}\frac{1}{P}, \\ c_P &= (\bar{c}+1)R, \end{aligned}$$

onde $\bar{c} = \sum_j c_j x_j = (1/N)\sum_j c_j N_j$.

b) Qual é o valor de $\tilde{c}$ para um gás ideal monoatômico?

c) Usando os valores encontrados na parte (a), confirme as equações (3.75) e (3.76).

3.9-2. Corrobore a equação (3.70) para um gás ideal simples de multicomponentes, mostrando que ambos os membros, do lado esquerdo e direito, da equação são iguais a $-T/\bar{c}V$ (onde $barc$ é definido no problema 3.9-1).

3.9-3. Calcule o coeficiente de espansão α e a compressibilidade isotérmica κ_T em termos de P e v para um sistema com a equação de estado de van der Waals (equação (3.41)).

3.9-4. Calcule c_P, c_v, κ_S, e κ_T para o sistema no problema 1.10-1(a). Com estes valores corrobore a validade das equações (3.75) e (3.76).

3.9-5. Das equações (3.75) e (3.76) mostre que

$$c_P/c_v = \kappa_T/\kappa_S.$$

3.9-6. Uma equação fundamental simples que exibe algumas das propriedades qualitativas de sólidos cristalinos típicos é

$$u = Ae^{b(v-v_0)^2}s^{4/3}e^{s/3R},$$

onde A, b, e v_0 são constantes positivas.

a) Mostre que o sistema satisfaz o teorema de Nernst.

b) Mostre que c_v é proporcional a T^3 a baixas temperaturas. Isto é comumente observado (e foi explicado por P. Debye Através de uma análise estatística, que será desenvolvida no capítulo 16).

c)Mostre que $c_v \rightarrow 3k_B$ a altas temperaturas. Este é o "valor de equipartição", que é observado e que será demonstrado pela análise dentro da mecânica estatística no capítulo 16.

d) Mostre que para pressão zero o coeficiente de espansão térmico anula-se neste modelo – um resultado que está incorreto. *Sugestão:* Calcule o valor de v em $P = 0$.

3.9-7. A densidade de mercúrio em várias temperaturas é dada aqui em gramas/cm^3.

13.6202 (-10° C)	13.5217 (30° C)	13.3283 (110° C)
13.5955 (0° C)	13.4973 (40° C)	13.1148 (200° C)
13.5708 (10° C)	13.4729 (50° C)	13.8806 (300° C)
13.5462 (20° C)	13.3522 (100° C)	13.8572 (310° C)

Calcule α em 0° C, em 45° C, e em 305° C.

Deveria o vapor de um termômetro de mercúrio em vidro ser marcado em iguais divisões para intervalos iguais de temperatura se o coeficiente de espansão térmica do vidro é suposto estritamente constante?

3.9-8. Para um material particular c_P, α, e κ_T podem ser representados empiricamente pela série de potências na vizinhança de T_0, P_0, como segue

$$\begin{aligned} c_P &= c_P^0 + A_c\tau + B_c\tau^2 + D_c p + E_c p^2 + F_c \tau p, \\ \alpha &= \alpha^0 + A_\alpha\tau + B_\alpha\tau^2 + D_\alpha p + E_\alpha p^2 + F_\alpha \tau p, \\ \kappa_T &= \kappa^0 + A_\kappa\tau + B_\kappa\tau^2 + D_\kappa p + E_\kappa p^2 + F_\kappa \tau p, \end{aligned}$$

onde $\tau = T - T_0$; $p \equiv P - P_0$. Determine o volume molar explicitamente como uma função de T e P na vizinhança de (T_0, P_0).

3.9-10. Por analogia com as equações (3.70) e (3.71), mostre que para um sistema paramagnético,

$$\left(\frac{\partial B_e}{\partial S}\right)_{I,V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_{S,V,N},$$

ou, invertendo,

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial B_e}\right)_{I,V,N} T\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{S,V,N}.$$

Interprete o significado físico desta relação.

3.9-11. Por analogia com as equações (3.70) e (3.71) mostre que para um sistema paramagnético

$$\left(\frac{\partial B_e}{\partial V}\right)_{S,I,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial I}\right)_{S,V,N}.$$

3.9-12. O análogo magnético da capacidade calorífica molar c_P e c_v são c_B e c_I. Calcule $c_B(T, B_e, N)$ e $C_I(T, B_e, N)$ para o modelo paramagnético da equação (3.66). (Observe que nenhuma distinção necessita ser feita entre $c_{I,V}$ e $c_{I,P}$ para este modelo, devido a ausência de dependência com o volume na relação fundamental (3.66). Geralmente todas as quatro capacidades caloríficas existem e são distintas.)

3.9-13. A susceptibilidade magnética molar (isotérmica) é definida por

$$\chi \equiv \frac{\mu_0}{N}\left(\frac{\partial I}{\partial B_e}\right)_T.$$

Mostre que a susceptibilidade do modelo paramagnético de equação (3.66) varia inversamente com a temperatura, e calcule χ_I, definido como o valor de χ para $T = 1$ K.

3.9-14. Calcule a susceptibilidade molar adiabática

$$\chi_s \equiv \frac{\mu_0}{N}\left(\frac{\partial I}{\partial B_e}\right)_S,$$

como função de T e B_e para o modelo paramagnético de equação (3.66).

3.9-15. Calcule as susceptibilidades molares isotérmica e adiabática (definida nos problemas 3.9-13 e 3.9-14) para o sistema com equação fundamental

$$U = \frac{\mu_0}{2}\frac{I^2}{N\chi} + N\varepsilon exp(2S/NR).$$

Como estão cada destas relacionadas à constante "χ"aparecendo na relação fundamental?

3.9-16. Mostre que para o sistema do problema 3.8-2

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B_e}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial I}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial B_e}\right)_T = 0,$$

e

$$\left(\frac{\partial B_e}{\partial T}\right)_I = \left(\frac{\partial B_e}{\partial S}\right)_I \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{B_e} \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{B_e} = 0.$$

3.9-17. Calcule o calor transferido para um sistema particular se 1 mol é tomado de (T_0, P_0) para $(2T_0, 2P_0)$ ao longo da linha reta no plano $T - P$. Para este sistema é sabido que:

$$\begin{aligned}
\alpha(T,P) &= \alpha^0\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2}, \quad \text{onde } \alpha^0 \text{ é uma constante} \\
c_P(T,P) &= c_P^0, \quad \text{uma constante} \\
\kappa_T(T,P) &= \kappa_T^0, \quad \text{uma constante}
\end{aligned}$$

Sugestão: Use a relação $(\partial s/\partial P)_T = -(\partial v/\partial T)_P$, análoga as equações (3.70) até (3.72) (e será derivada sistematicamente no capítulo 7), para estabelecer que $dQ = Tds = c_P dT - Tv\alpha dP$.

Capítulo 4

SISTEMAS REVERSÍVEIS E O TEOREMA DO MÁXIMO TRABALHO

4.1 Processos possíveis e impossíveis

Um engenheiro pode se defrontar com o problema de projetar um dispositivo para executar alguma tarefa específica – talvez levantar um elevador para os andares superiores de um edifício alto. Dessa forma o engenheiro projetou uma engrenagem ou “máquina"que condicionalmente permite transferência de energia de um forno para o elevador; *se* calor flui do forno então, em virtude das interconexões de vários pistões, alavancas, e mancais, o elevador é obrigado a subir. Mas a “natureza"(isto é, as leis físicas) exercem a decisão crucial – a proposição será aceita ou o dispositivo permanecerá dormente e inativo, como nenhum calor deixando o forno e nenhuma elevação em altura do elevador? A resposta é condiconada por dois critérios. Primeiro, a máquina deve obedecer as leis da mecânica (incluindo, naturalmente, a conservação da energia). Segundo, o processo deve maximizar o aumento da entropia.

Os escritórios de registro de patentes estão repletos com invenções falhas de lógica condicional impecável (se A ocorre então B deve ocorrer) – dispositivos engenhosos que se adequam a todas as leis da mecânica mas que no entanto permanecem teimosamente inertes, em recusa silenciosa em decrescer a entropia. Outros operam, mas com resultados não pretendidos, aumentando a entropia mais efetivamente que o imaginado pelo inventor.

Se, contudo, as variações líquidas a serem efetuadas correspondem a um aumento maximal permissível na entropia total, como nenhuma variação na energia total, então nenhuma lei fundamental impede a existência de um processo apropriado. Pode exigir considerável engenhosidade imaginar a máquina apropriada, mas tal máquina pode ser suposta permitida em princípio.

Exemplo 1

Um sistema particular é sujeito ao vínculo que mantém o número de moles e o volume constantes, de modo que nenhum trabalho pode ser feito sobre ou pelo sistema. Além do mais, a capacidade calorífica do sistema é C, uma constante. A equação fundamental do sistema, para volume constante, é $S = S_0 + C\ln(U/U_0)$, de modo que

$U = CT$.

Dois de tais sistemas, com capacidades caloríficas iguais, possuem temperaturas iniciais T_{10} e T_{20}, com $T_{10} < T_{20}$. Uma má quina é projetada para levantar um elevador (isto é, para liberar trabalho para um sistema puramente mecânico), retirando energia dos dois sistemas termodinâmicos. Qual é o trabalho máximo que pode ser assim liberado?

Solução:

Os dois sistemas térmicos serão deixados em alguma temperatura comum T_f. A variação na energia dos dois sistemas térmicos dessa forma será

$$\Delta U = 2CT_f - C(T_{10} - T_{20}),$$

e o trabalho liberado para o sistema mecânico (o “elevador") será $W = -\Delta U$, ou

$$W = C(T_{10} + T_{20} - 2t_f).$$

A variação na energia total ocorrerá inteiramente nos dois sistemas térmicos, para os quais

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C \ln \frac{T_f}{T_{20}} = 2C \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_{10}T_{20}}}.$$

Para maximizar W claramente desejamos minimizar T_f(cf. a segunda equação precedente), e pela terceira equação isto determina que minimizamos ΔS. O $|deltaS$ mínimo possível é zero, correspondendo a um processo reversível. Portanto a máquina ótima será aquela com

$$T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}},$$

e

$$W = C(T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10}T_{20}}.$$

Como um ‘postscript’, observemos que a suposição que os dois sistemas térmicos são levados para uma mesma temperatura comum não é necessário; W pode ser minimizado com respeito a T_{1f} e T_{2f} separadamente, com o mesmo resultado. A suposição simplificadora de uma temperatura comum segue de um argumento auto-consistente, pois se a temperatura final fosse diferente poderíamos obter trabalho adicional pelo método descrito.

Exemplo 2

Uma variação interessante do Exemplo 1 é aquela em que três corpos (cada do tipo descrito no Exemplo 1, com $U = CT$) possuem temperaturas iniciais de 300 K, 350 K, e 400 K, respectivamente. é desejado elevar a temperatura de um corpo tão alto quanto possível, independente das temperaturas finais dos outros dois (e sem variar o estado de qualquer sistema externo). Qual é a temperatura máxima que o corpo simples pode atingir?

Solução:

Designamos as três temperaturas iniciais, medidas em unidades de 100 K, como T_1, T_2, e T_3 ($T_1 = 3$, $T_2 = 3.5$, e $T_3 = 4$). Similarmente, designemos a alta temperatura atingida por um dos corpos (nas mesmas unidades) como T_h. é evidente que os dois corpos restantes serão deixados na *mesma* temperatura T_c (pois se eles fossem deixados em temperaturas diferentes poderíamos extrair trabalho, como no Exemplo 1, e inseri-lo como calor para elevar ainda mais a temperatura do corpo quente). então a conservação da energia exige

$$T_h + 2T_c = T_1 + T_2 + T_3 = 10.5.$$

A variação na entropia total é

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_c^2 T_h}{T_1 T_2 T_3} \right),$$

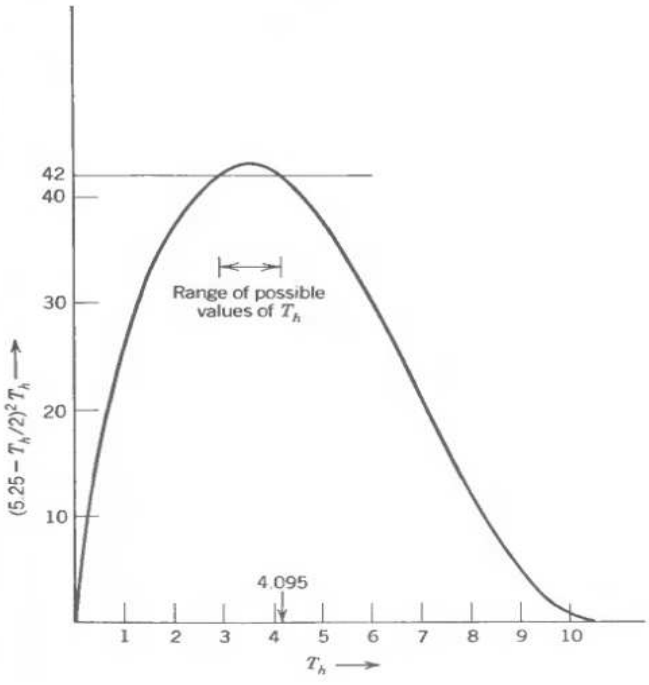
e a exigência que isto seja positivo implica que

$$T_c^2 T_h \geq T_1 T_2 T_3 \qquad (= 42).$$

Eliminando T_c pela condição de conservação da energia

$$\left(5.25 - \frac{T_h}{2} \right)^2 T_h \geq 42.$$

Um gráfico do lado esquerdo desta equação é mostrado na figura. O gráfico está restrito aos valores de T_h entre) e 10.5, o último limite seguindo da condição da conservação da energia e da exigência que T_c seja positiva. O gráfico



indica que o valor máximo de T_h, para o qual a ordenada é maior que 42, é

$$T_h = 4.095 \qquad (\text{ou} \quad T - h = 409.5 \quad \text{K}),$$

e além do mais que este valor satisfaz a igualdade, e portanto corresponde a um processo reversível.

Uma outra solução para este problema será desenvolvida no Problema 4.6-7.

PROBLEMAS

4.1-1. Um mol de um gás ideal monoatômico e um mol de um gás ideal de van der Waals (seção (3.5)) com $c = 3/2$ estão contidos separadamente em vasos de volumes fixos v_1 e v_2. A temperatura do gás ideal é T_1 e aquela do fluido de van der Waals é T_2. Deseja-se levar o gás ideal para a temperatura T_2, mantendo a energia total constante. Qual é a temperatura final do fluido de van der Waals? Que restrições de aplica entre os parâmetros (T_1, $T-2$, a, b, v_1, v_2) se for possível projetar uma máquina para executar esta inversão de temperatura (supondo, como sempre, que nenhum sistema externo deva ser alterado no processo)?

4.1-2. Um elástico (seção (3.7)) está inicialmente na temperatura T_B e comprimento L_B. Um mol de um gás ideal monoatômico está inicialmente a temperatura T_G e volume V_G. O gás ideal, mantido a volume constante V_G, é aquecido até uma temperatura final T'_G. A energia exigida é fornecida inteiramente pelo elástico. Necessita-se que o comprimento do elástico seja alterado, e, se assim, por qual quantidade?

Resposta:

Se $\ell \equiv L_B - L_0$

$$\ell^2 - (\ell')^2 \geq 2b^{-1}cL_0(L_1 - L_0)\ln\left(1 - \tfrac{3R}{2RL_0}\tfrac{T'_G - T_g}{T_B}\right) + 3Rb^{-1}(L_1 - L_0)\ln(T'_G/T_G)$$

4.1-3. Suponha os dois sistemas no Exemplo 1 tivessem capacidades caloríficas da forma $C(T) = DT^n$, com $n > 0$:

a) Mostre que para tais sistemas $U = U_0 + DT^{n+1}/(n+1)$ e $S = S_0 + DT^n/n$. Qual é a equação fundamental de tal sistema?

b) Se a temperatura inicial dos dois sistemas fosse T_{10} e T_{20} qual seria o trabalho máximo liberado (deixando os dois sistemas em uma temperatura comum)?

Resposta:

b) para $n = 2$:

$$W = \tfrac{D}{3}\left[T_{10}^3 - T_{20}^3 - \tfrac{1}{\sqrt{2}(T_{10}^2 + T_{20}^2)})^3/2\right].$$

4.2 Processos quase-estáticos e reversíveis

O princípio central de maximização da entropia cria vários teoremas de conteúdos mais específicos quando especializados a classes particulares de processos. Voltaremos nossa atenção a tais teoremas após um refinamento preliminar das descrições de estados e de processos.

Para descrever e caracterizar estados termodinâmicos, e então descrever processos possíveis, é útil definir um *espaço de configurações termodinâmicas*. O espaço de configurações termodinâmicas de um sistema simples é um

espaço abstrato gerado pelos eixos coordenados que correspondem a entropia S e aos parâmetros U, V, N_1, ..., N_r do sistema. A equação fundamental do sistema $S = S(U, V, N_1, \ldots, N_r)$ define uma superfície no espaço de configurações termodinâmicas, como indicado esquematicamente na fig. (4.1). Observe que a superfície da fig. (4.1) adequa-se as exigências que $(\partial S/\partial U)_{\ldots,X_j,\ldots} (\equiv 1/T)$ seja positivo, e que U seja uma função de um valor de S, ..., X_j, ...

Por definição, cada ponto sobre no espaço de configurações representa um estado de equilíbrio. A representação de um estado de não equilíbrio exigiria um espaço de dimensão infinitamente maior.

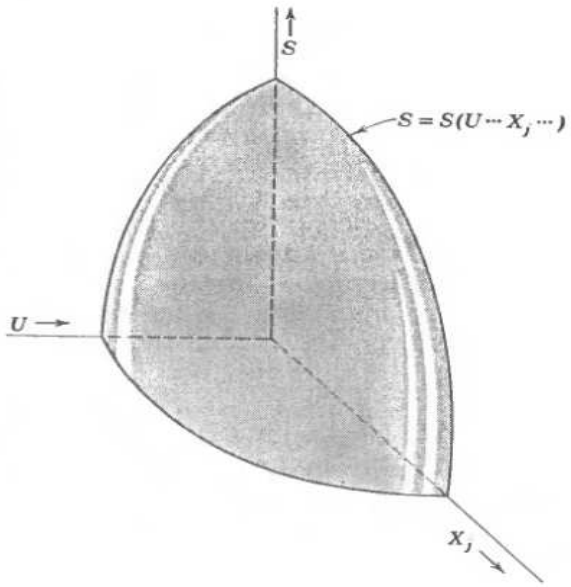


Figura 4.1: *A hipersuperfície $S = S(U, \ldots, X_j, \ldots)$ no espaço de configurações termodinâmicas de um sistema simples.*

A equação fundamental de um sistema composto pode ser representada por uma superfície no espaço de configurações termodinâmicas com eixos coordenados correspondendo aos parâmetros extensivos de todos os subsistemas. Para um sistema composto de dois subsistemas simples os eixos coordenados podem ser associados com a entropia total S e aos parâmetros extensivos dos dois subsistemas. Uma escolha mais conveniente é a entropia total S, os parâmetros extensivos do primeiro subsistema $(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \ldots)$, e os parâmetros extensivos do sistema composto $(U, V, N_1, N_2, \ldots)$. Uma seção apropriada do espaço de configuração termodinâmica de um sistema composto é esquematizado na fig. (4.2).

Considere uma curva arbitrária desenhada sobre a hipersuperfície da fig. (4.3), de um estado inicial para um estado terminal. Tal curva é conhecida como os *locais quase-estáticos* ou um *processo quase-estático*. Um processo quase-estático é assim definido em termos de uma densa sucessão de estados de *equilíbrio*. É para ser frisado que um

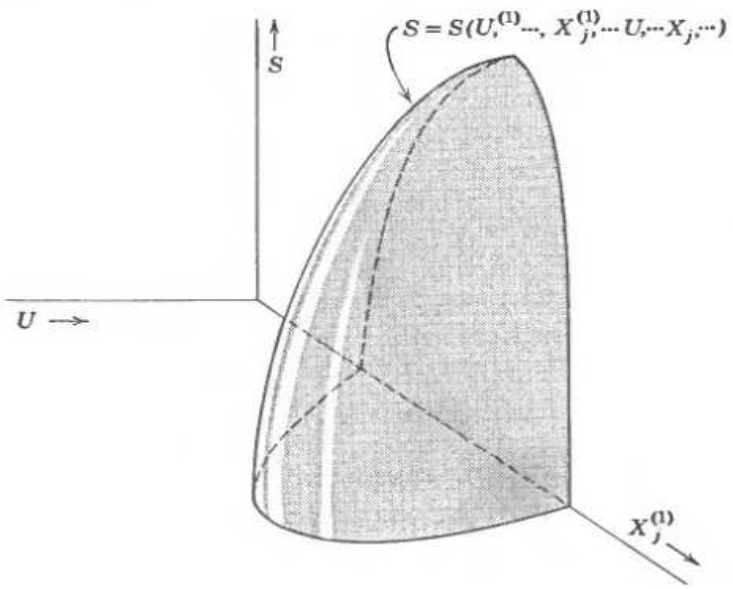


Figura 4.2: *A hipersuperfície* $S = S(U^{(1)}, \ldots, X_j^{(1)}, \ldots, U, \ldots, X_j, \ldots)$ *no espaço de configurações termodinâmicas de um sistema composto.*

processo quase-estático portanto é um conceito idealizado, completamente distinto de um processo físico real, pois um processo físico real sempre envolve estados intermediários de não equilíbrio não tendo nenhuma representação no espaço termodinâmico de configurações. Além do mais, um processo quase-estático, em contraste a um processo real, não envolve considerações de taxas, velocidades, ou tempo. Os processos quase-estáticos simplesmente são uma sucessão ordenada de estados de equilíbrio, enquanto um processo real é uma sucessão *temporal* de estados de equilíbrio e de *não equilíbrio*.

Embora nenhum processo real seja idêntico a um processo quase-estático, é possível inventar processos reais que tenham uma íntima relação com os processos quase-estáticos. Em particular, é possível levar um sistema através de uma sucessão de estados que coincidem em qualquer número desejado de pontos com um dado local quase-estático. Assim, considere um sistema originalmente no estado A da fig. (4.3), e considere os locais quase-estáticos passando através dos pontos A, B, C, ..., H. Removemos um vínculo que permite ao sistema prosseguir de A para B mas não para pontos além ao longo dos locais. O sistema “desaparece"do ponto A e subsequentemente aparece em B, tendo passado em rota através de estados de não equilíbrio não representáveis. Se o vínculo é relaxado ainda mais, tornando o estado C acessível, o sistema desaparece de B e subsequentemente reaparece em C. A repetição da operação leva o sistema para estados D, E, ..., H. Por tal sucessão de processos reais construímos um processo que é uma aproximação aos processos quase-estáticos abstratos mostrados na figura. Espaçando os pontos A, B, C, ... arbitrariamente próximos ao longo dos locais quase-estáticos aproximamos os locais quase-estáticos arbitrariamente próximos.

A identificação de $-PdV$ como o trabalho mecânico e de TdS como o calor transferido é válido aapenas para processos quase-estáticos.

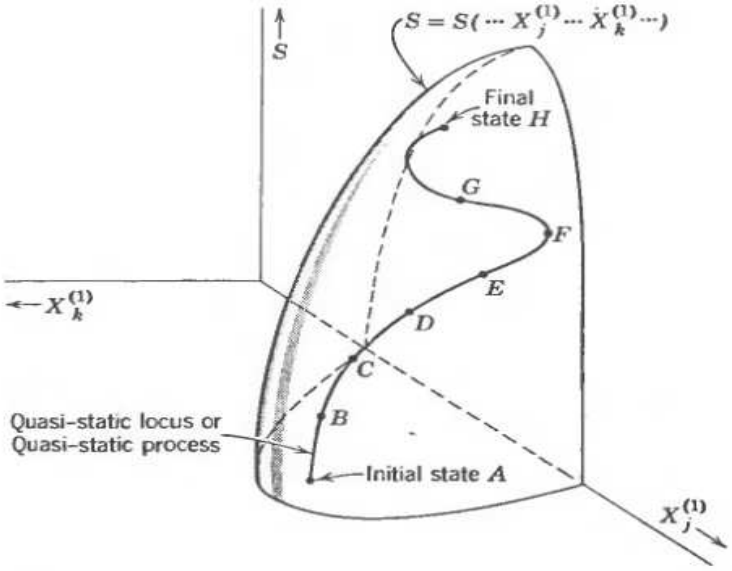


Figura 4.3: *A representação de um processo quase-estático no espaço de configurações termodinâmicas.*

Considere um sistema *fechado* que é levado ao longo da sequência de estados A, B, C, ..., H aproximando de um local quase-estático. O sistema é induzido a ir de A para B pela remoção de algum vínculo interno. O sistema fechado possegue para B se (e apenas se) o estado B possui entropia máxima entre todos os estados recentemente acessíveis. Em particular o estado B deve possuir entropia mais alta que o estado A. Dessa forma, o processo físico ligando os estados A e B em um sistema fechado possui direcionalidade única. Ele prossegue do estado A, de entropia inferior, para o estado B, de entropia superior, mas não inversamente. Tais processos são *irreversíveis.*

Um local quase-estático pode ser aproximado por um processo real em um sistema fechado apenas se a entropia é monotonicamente não decrescente ao longo dos locais quase-estáticos.

O caso limite de um processo quase-estático em que o aumento na entropia torna-se desprezivelmente pequeno é chamado um processo reversível (fig. (4.4)). Para tais processos a entropia final é igual a entropia inicial, e o processo pode ser atravessado em qualquer direção.

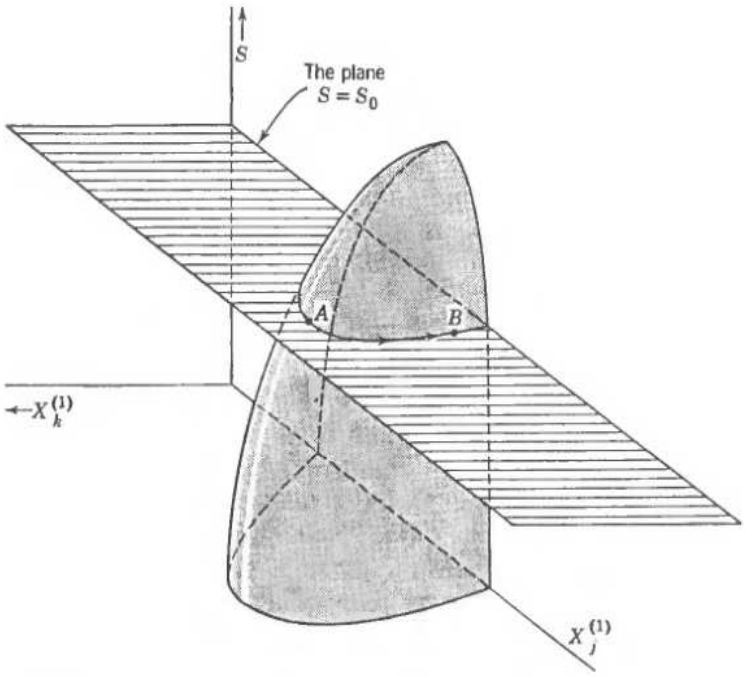


Figura 4.4: *Um processo reversível, ao longo de locais isentrópicos quase-estático.*

PROBLEMAS

4.2-1. Todo processo reversível coincide com um local quase-estático? Todo local quase-estático coincide com um processo reversível? Para qualquer processo real iniciando em um estado A e terminando em um estado H, existe alguns locais quase-estáticos com os mesmos dois estados terminais A e H? Existe algum processo reversível com os mesmos dois estados terminais?

4.2-2. Considere um gás ideal monoatômico em um cilindro ajustado com um pistão. As paredes do cilindro e o pistão são adiabáticas. O sistema está inicialmente em equilíbrio, mas a pressão externa é lentamente decrescida. A variação na energia do gás na espansão resultante dV é $dU = -PdV$. Mostre, da equação (3.34), que $dS = 0$, de modo que a espansão adiabática quase-estática é isentrópica e reversível.

4.2-3. Um gás ideal monoatômico é permitido expandir por uma espansão livre de V para $V+dV$ (relembre o problema 3.4-8). Mostre que

$$dS = \frac{NR}{V}dV.$$

Em uma série de tais expansões livres infinitesimais, levando de V_i para V_f, mostre que

$$\Delta S = NR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

Se este processo de “espansão livre continua nuo"atípico (e infame) deveria ser considerado um processo quase-estático é um ponto delicado. Pelo lado positivo está a observação que os estados terminais das expansões

infinitesimais pode ser espaçado tão próximo quanto se deseje ao longo dos locais. Pelo lado negativo está a observação que o sistema necessariamente passa através de estados de não equilíbrio durante cada espansão; a irreversibilidade das microexpansões é essencial e irredutível. O fato que $dS > 0$ enquanto $dQ = 0$ é inconsistente com a presumível aplicabilidade da relação $dQ = TdS$ a todos os processos quase-estáticos. Nós *definimos* (por alguma lógica circular!) o processo de espansão livre contínua nuo como sendo " essencialmente irreversível"e *não quase-estático*.

4.2-4. No intervalo de temperatura de interesse um sistema obedece as equações

$$T = Av^2/s, \qquad P = -2Av\ln(s/s_0),$$

onde A é uma constante positiva. O sistema sofre uma espansão livre de v_0 para v_f (com $v_f > v_0$). Determine a temperatura final T_f em termos da temperatura inicial T_0, v_0, e v_f. Determine o aumento na entropia molar.

4.3 Tempos de relaxação e irreversibilidade

Considere um sistema que é levado ao longo dos locais quase-estáticos da fig. (4.3). Os vínculos são removidos passo a passo, o sistema sendo permitido a cada passo chegar a um novo estado de equilíbrio estando sobre os locais. Após cada ligeira relaxação de um vínculo devemos esperar até que o sistema tenha atingido completamente o equilíbrio, então procedemos com o próxima ligerira relaxação do vínculo e esperamos novamente, e assim por diante. Embora isto seja o procedimento teoricamente descrito, a observação prática do processo raramente segue esta prescrição. Na prática os vínculos usualmente são relaxados continuamente, a alguma taxa "suficientemente lenta".

A taxa na qual vínculos podem ser relaxados quando um sistema aproxima-se de locais quase-estáticos é caracterizado por um *tempo de relaxação* τ do sistema. **Para um dado sistema, com um dado tempo de relaxação τ, processos que ocorrem em tempos mais curtos comparados a τ não são quase-estáticos, enquanto processos que ocorrem em tempos longos comparados a τ podem ser aproximadamente quase-estáticos**.

As considerações físicas que determinam o tempo de relaxação podem ser ilustradas pela espansão adiabática de um gás (veja o Problema 4.2-2). Se ao pistão é permitido mover-se para fora apenas de modo extremamente lento o processo é quase-estático (e reversível). Se, contudo, a pressão externa é diminuida rapidamente o movimento rápido resultante é acompanhado por turbulência e fluxo inomogêneo dentro do cilindro (e por um aumento de entropia que "induz"este processo). O processo é então nem quase-estático nem reversível. Para estimar o tempo de relaxação primeiro reconhecemos que um ligeiro movimnto para fora, do pistão, reduz a densidade do gás imediatamente adjacente ao pistão. Se a espansão é para ser reversível esta "rarefação"local no gás deve ser homogeneizada pelo processo de fluxo hidrodinâmico antes que o pistão novamente se mova apreciavelmente. A rarefação em si se propaga através do gás com a velocidade do som, reflete das paredes do cilindro, e gradualmente se dissipa. O mecanismo de dissipação envolve ambos reflexão difusiva das paredes e amortecimento viscoso dentro do gás. O caso mais simples talvez seria aquele em que as paredes do cilindro são tão rugosas que uma simples reflexão efetivamente dissiparia o pulso de rarefação – admitidamente a situação não comum, mas suficiente para nossos propósitos puramente

ilustrativos. Então o tempo de relaxação seria da ordem do tempo exigido para a rarefação propagar-se através do sistema, ou $\tau \simeq V^{1/3}/c$, onde a raiz cúbica do volume é tomada como uma medida do "comprimento"do sistema e c é velocidade do som no gás. Se a expansão adiabática do gás no cilindro é executada em tempos muito mais longos que este tempo de relaxação a expansão ocorre reversivelmente e isentropicamente. Se a expansão é executada em tempos comparáveis a ou mais curtos do que o tempo de relaxação existe um aumento irreversível em entropia dentro do sistema e a expansão, embora adiabática, não é isentrópica.

PROBLEMAS

4.3-1. Um cilindro de comprimento L e seção reta de área A é dividido em duas câmaras de volume iguais por um pistão, mantido no ponto médio do cilindro por um parafuso de fixação. Uma câmara do cilindro contém N moles de um gás ideal monoatômico a temperatura de T_0. Esta mesma câmara contém uma mola conectada ao pistão e a parede final do cilindro; o comprimento relaxado da mola é $L/2$, de modo que ela exerce nenhuma força sobre o pistão quando o pistão está em sua posição inicial no ponto médio. A constante de força da mola é K_{mola}. A outra câmara do cilindro é evacuada. O parafuso de fixação é subtamente removido. Determine o volume e temperatura do gás quando o equilíbrio é atingido. Suponha que as paredes e o pistão sejam adiabáticos e as capacidades caloríficas da mola, pistão e paredes sejam desprezíveis.

Discuta a natureza dos processos que levam ao estado de equilíbrio final. Se existisse gás em cada câmara do cilindro o problema como afirmado seria indeterminado! Por que?

4.4 Fluxo de calor: sistemas acoplados e reversão de processos

Talvez o mais característico de todos os processos termodinâmicos seja a transferência quase-estática de calor entre dois sistemas, e é instrutivo examinar o processo com algum cuidado.

No caso mais simples consideramos a transferência de calor dQ de um sistema a temperatura T para um outro a *mesma* temperatura. Tal processo é reversível, o aumento na entropia do subsistema recipiente dQ/T sendo exatamente contrabalanceado pelo decréscimo na entropia $-dQ/T$ do subsistema doador.

Em contraste, suponha que os dois subsistemas possuem temperaturas iniciais diferentes T_{10} e T_{20} com $T_{10} < T_{20}$. Além do mais, sejam as capacidades caloríficas (a volume constante) $C_1(T)$ e $C_2(T)$. Então se uma quantidade de calor dQ_1 é inserida quase-estaticamente no sistema 1 (a volume constante) o aumento da entropia é

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1} = C_1(T_1)\frac{dT_1}{T_1}, \tag{4.1}$$

e similarmente para o subsistema 2. Se tais transferências infinitesimais de calor do corpo mais quente para o mais frio continua até que os duas temperaturas tornam-se iguais, então a conservação da energia exige

$$\Delta U = \int_{T_{10}}^{T_f} C_1(T_1)dT_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} C_2(T_2)dT_2 = 0, \tag{4.2}$$

que determina T_f. A mudança resultante na entropia é

$$\Delta S = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1(T_1)}{T_1} dT_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{C_2(T_2)}{T_2} dT_2. \tag{4.3}$$

No caso particular em que C_1 e C_2 são independentes de T a condição de conservação de energia fornece

$$T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}, \tag{4.4}$$

e o aumento de entropia é

$$\Delta S = C_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right). \tag{4.5}$$

É deixado para o problema 4.4-3 para demonstrar que esta expressão para ΔS é intrinsecamente positiva.

Vários aspectos do processo de transferência de calor merecem reflexão.

Primeiro, observe que o processo, embora quase-estático, é irreversível; é representado no espaço de configurações termodinâmicos pelos locais quase-estáticos de S monotonicamente crescente.

Segundo, o processo pode ser associado com o fluxo *espontâneo* de calor de um sistema quente para um frio desde (a) que a parede intermediária através da qual o fluxo de calor ocorre seja fina o suficiente para que sua massa (e portanto sua contribuição para as propriedades termodinâmicas do sistema) seja desprezível, e (b) que a taxa de fluxo de calor seja suficientemente lenta (isto é, a resistividade térmica da parede seja suficientemente alta) para que a temperatura permaneça espacialmente homogênea dentro de cada subsistema.

Terceiro, observamos que a entropia de um dos subsistemas é diminuída, enquanto que a dos outros subsistemas é aumentada. *É possível decrescer a entropia de qualquer sistema particular, desde que este decréscimo esteja ligado a um aumento sempre crescente de entropia em algum outro sistema. Neste sentido um processo irreversível dentro de um dado sistema pode ser "revertido-- com o custo ocultado em algum lugar.*

PROBLEMAS

4.4-1. Cada dos dois corpos possue uma capacidade calorífica dada, no intervalo de temperatura de interesse, por

$$C = A + BT$$

onde $A = 8$ J/K e $B = 2 \times 10^{-2}$ J/K^2. Se os dois corpos estão inicialmente em temperaturas $T_{10} = 400$ K e $T_{20} = 200$ K, e se eles são colocados em contato térmico, qual é a temperatura final e qual é a variação de entropia?

4.4-2. Considere novamente o sistema do Problema 4.4-1. Seja um terceiro corpo disponível, com capacidade calorífica

$$C_3 = BT$$

e com uma temperatura inicial de T_{30}. Os corpos 1 e 2 estão separados, e o corpo 3 é colocado em contato térmico com o corpo 2. Qual deve ser a temperatura inicial T_{30} a fim de que o corpo 2 seja restaurado a seu estado inicial? De quanto é a entropia do corpo 2 descrescido neste segundo processo?

4.4-3. Prove que a variação em um processo de fluxo de calor, como dado na equação (4.5), é intrinsecamente positiva.

4.4-4. Mostre que se dois corpos possuem capacidades caloríficas iguais, cada das quais é constante (independente da temperatura), a temperatura de equilíbrio atingida pelo contato térmico direto é a média aritmética das temperaturas iniciais.

4.4-5. Sobre um intervalo limitado de temperatura a capacidade calorífica a volume constante de um tipo particular de sistema é inversamente proporcional a temperatura.

a) Qual é a dependência com a temperatura para a energia, a volume constante, para este tipo de sistema?

b) Se dois de tais sistemas, em temperaturas iniciais T_{10} e T_{20}, são colocados em contato térmico qual é a temperatura de equiíbrio do par?

4.4-6. Uma série de $N+1$ toneis grandes com água possuem temperaturas T_0, T_1, T_2, ..., T_N (com $T_n > T_{n-1}$). Um corpo pequeno com capacidade calorífica C (e com volume constante, indpendente da temperatura) está inicialmente em equilíbrio térmico com o tonel de temperatura T_0. O corpo é removido deste tonel e imerso no tonel de temperatura T_1. O processo é repetido até que, após N passos, o corpo esteja em equilíbrio com o tonel de temperatura T_N. A sequência é então invertida, até que o corpo esteja mais uma vez no tonel inicial, na temperatura T_0. Supondo a razão das temperaturas de sucessivos toneis seja constante, ou

$$T_n/T_{n-1} = (T_N/T_o)^{1/N}$$

e desprezando a variação (pequena) na temperatura de qualquer tonel, calcule a variação na emtropia total quando

a) o corpo é tomado sucessivamente “sequência acima"(de T_0 para T_N), e

b) o corpo é levado de volta na “sequência abaixo"(de T_N para T_0).

Qual é a variação total na entropia na soma das duas sequências acima?

Calcule o limite dominante não trivial destes resultados quando $N \to \infty$, mantendo T_0 e T_N constantes. Observe que para N grande

$$N(x^{1/N} - 1) \simeq \ln x + (\ln x)^2/2N + \ldots$$

4.5 O teorema do trabalho máximo

A tendência de sistemas físicos em aumentar sua entropia pode ser canalisada para liberar trabalho útil. Todas estas aplicações são governadas pelo *teorema do trabalho máximo*.

Considere um sistema que é tomado de um estado inicial especificado para um estado final também especificado. Também disponível estão dois sistemas auxiliares, para um destes trabalho pode ser transferido, e calor pode ser transferido para o outro. Então o teorema do trabalho máximo afirma que *para todos os processos levando de um estado inicial especificado para um estado final dado do sistema primário, a liberação de trabalho é máxima (*

e a liberação de calor é mínima) para um processo reversível. Além do mais a *liberação de trabalho (e de calor) é idêntica para todo processo reversível*.

O sistema repositório para o qual trabalho é liberado é chamado uma "fonte reversível de trabalho". *Fontes reversíveis de trabalho são definidos como sistemas envolvidos por paredes adiabáticas impermeáveis e caracterizadas por tempos de relaxação suficientemente curtos tal que todos os processos dentro deles são essencialmente quase-estáticos*. Do ponto de vista termodinâmico os sistemas "conservativos"(sem atrito) considerados na teoria da mecânica são fontes reversíveis de trabalho.

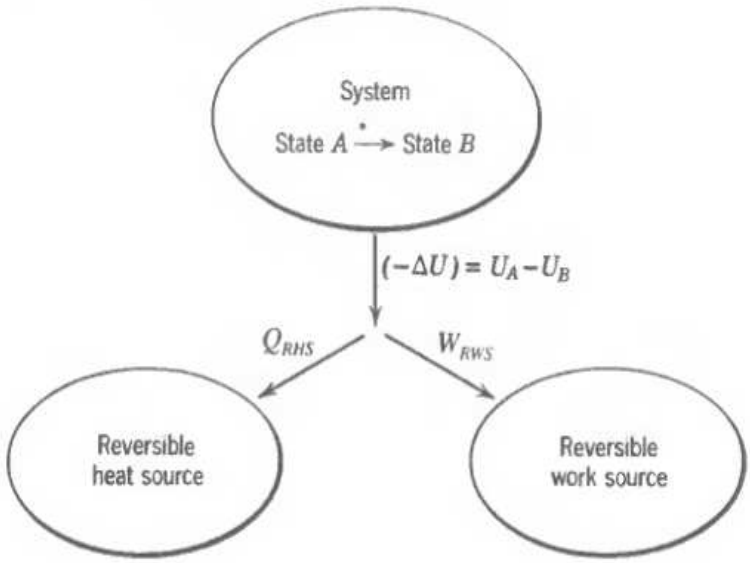


Figura 4.5: *Processos de máximo trabalho. O trabalho liberado W_{RWS} é máximo e o calor liberado Q_{RHS} é mínimo se o processo inteiro é reversível $\Delta S_{Total} = 0$).*

O sistema repositório para o qual calor é liberado é chamado "uma fonte reversível de calor"[1]. *Fontes reversíveis de calor são definidas como sistemas envolvidos por paredes rígidas, impermeáveis e caracterizadas por tempos de relaxação suficientemente curtos para que todos os processos de interesse dentro deles sejam essencialmente quase-estáticos*. Se a temperatura da fonte reversível de calor é T a transferência de calor dQ para a fonte reversível de calor aumenta sua entropia de acordo com a relação quase-estática $dQ = TdS$. As interações externas de uma fonte reversível de calor dessa forma são completamente descritas por sua capacidade calorífica $C(T)$ (a definição da fonte reversível de calor implica que esta capacidade calorífica está a volume constante, mas não indicaremos por um subescrito explícito). A variação de energia da fonte reversível de calor é $dU = dQ = C(T)dT$ e a variação de entropia é $dS = [C(T)/T]dT$. As várias transferências imaginadas no teorema de trabalho máximo são indicados esquematicamente na fig. (4.5).

A prova do teorema do trabalho máximo é quase imediata. Considere dois processos. Cada um leva a

[1]O uso do termo *fonte* pode ser construido como direcionando a terminologia em favor da extração de calor, quando contrastado com injeção; tais direcinamentos não são intencionais

mesma variação de energia ΔU e a mesma variação de entropia ΔS dentro do subsistema primário, pois estes são determinados pelos estados inicial e final especificados. Os dois processos diferem apenas na distribuição da diferença de energia ($-\Delta U$ entre a fonte reversível de trabalho e a fonte reversível de calor ($-\Delta U = W_{RWS} + Q_{RHS}$). Mas o processo que libera o máximo trabalho possível para a fonte reversível de trabalho correspondentemente libera o mínimo calor possível para a fonte reversível de calor, *e portanto leva ao menor aumento possível de entropia da fonte reversível de calor (e portanto do sistema como um todo).*

O mínimo *absoluto* de ΔS_{total}, para *todos* os processos possíveis, é atingido por *qualquer processo reversível* (para todos dos quais $\Delta S_{total} = 0$).

Para recapitular, *a conservação da energia exige que* $\Delta U + W_{RWS} + Q_{RHS} = 0$. *Com* ΔU *fixo, para maximizar* W_{RWS} *é minimizar* Q_{RHS}. *Isto é alcancado minimizando* S_{RHS}^{final} *(uma vez que* S_{RHS} *aumenta monotonicamente com o fornecimento positivo de calor* Q_{RHS}*). O* S_{RHS}^{final} *mínimo portanto é atingido pelo* ΔS_{total}*, ou por* $\Delta S_{total} = 0$.

A prova “descritiva"anterior pode ser colocada em linguagem mais formal, e isto é particularmente revelador no caso em que os estados inicial e final dos subsistemas estão tão próximos que todas as diferenças podem ser expressas como diferenciais. Então a conservação da energia exige que

$$dU + dQ_{RHS} + dW_{RWS} = 0, \tag{4.6}$$

enquanto o princípio de máxima entropia exige

$$dS_{tot} = dS + \frac{dQ_{RHS}}{T_{RHS}} \geq 0. \tag{4.7}$$

Segue que

$$dW_{RWS} \leq T_{RHS} dS - dU. \tag{4.8}$$

As quantidades do lado direito estão todas especificadas. Em particular dS e dU são as diferenças de entropia e energia dos subsistemas primários nos estados inicial e final especificados. O trabalho máximo transferido dW_{RWS} corresponde ao sinal de igualdade na equação (4.8), e portanto na equação (4.7) ($dS_{tot} = 0$).

É útil calcular o máximo trabalho liberado que, da equação (4.8) e da identidade $dU = dQ + dW$, torna-se

$$\begin{aligned} dW_{RWS}(\text{máximo}) &= \left(\frac{T_{RHS}}{T}\right) dQ - dU, \\ &= [1 - (T_{RHS}/T)](-dQ) + (-dW). \end{aligned} \tag{4.9}$$

Isto é, *em um processo infinitesimal, o trabalho máximo que pode ser liberado para a fonte reversível de trabalho é a soma de*:

(a) o trabalho $(-dW)$ *diretamente extraido do subsistema,*

(b) a fração $(1 - T_{RHS}/T)$ *do calor* $(-dQ)$ *diretamente extraido do subsistema.*

A fração $(1-T_{RHS}/T)$ do calor extraido pode ser “convertido"para trabalho em um processo infinitesimal é chamado de *eficiência termodinâmica da máquina*, e retornaremos a uma discussão desta quantidade na seção (4.5). Contudo, *é geralmente preferível resolver os probelmas de trabalho máximo em termos de uma consideração global de variação da entropia e emergia* (em vez de integrar sobre a eficiência termodinâmica da máquina).

Retornando ao processo total (não infinitesimal), a condição para a conservação da energia torna-se

$$\Delta U_{subsistema} + Q_{RHS} + W_{RWS} = 0, \tag{4.10}$$

enquanto a condição de reversibilidade é

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{subsistema} + \int dQ_{RHS}/T_{RHS} = 0. \tag{4.11}$$

A fim de calcular a última integral é necessário conhecer a capacidde calorífica $C_{RHS}(T) = dQ_{RHS}/dT_{RHS}$ da fonte reversível de calor. Dado $C_{RHS}(T)$ a integral pode ser calculada, e pode-se então também inferir a transferência líquida de calor Q_{RHS}. A equação (4.10) por sua vez calcula W_{RWS}. *As equações (4.10) e (4.11), calculado como descrito, fornece a solução de todos os problemas baseados no teorema de máximo trabalho*.

O problema é ainda mais simplificado se a fonte reversível de calor é um *reservatório térmico. Um reservatório térmico é definido como uma fonte reversível de calor que é tão grande que qualquer transferência de calor de interesse não altera a temperatura do reservatório térmico*. Equivalentemente, um reservatório térmico é uma fonte reversível de calor caracterizado por uma remperatura *fixa* e definida. Para tal sistema a equação (4.11) reduz-se simplesmente a

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{subsistema} + Q_{res}/T_{res} = 0, \tag{4.12}$$

e Q_{res} $(= Q_{RHS})$ pode ser eliminado entre as equações (4.10) e (4.12), dando

$$W_{RWS} = T_{res}\Delta S_{subsistema} - \Delta U_{subsistema}. \tag{4.13}$$

Finalmente, deve ser reconhecido que o estado final especificado do subsistema pode possuir uma energia maior que o estado inicial. Neste caso, o teorema permanece formalmente verdadeiro mas o “trabalho liberado"pode ser negativo. Este trabalho que deve ser fornecido ao subsistema então será o mínimo (o trabalho liberado permanece algebricamente máximo) para um processo reversível.

Exemplo 1

Um mol de um fluido ideal de van der Waals é levado por um processo não especificado do estado T_0, v_0 para o estado T_f, v_f. Um segundo sistema está restrito a possuir um volume fixo e sua temperatura inicial é T_{20}; sua capacidade calorífica é linear na temperatura

$$C_2(T) = DT. \qquad (D = \text{constante})$$

Qual é o trabalho máximo que pode ser liberado para uma fonte reversível de trabalho?

Solução:

A solução é análoga as dos problemas na seção (4.1) a despeito das ligeiras formulações diferentes. O segundo sistema é uma fonte reversível de calor; pois a dependência da energia com a temperatura é

$$U_2(T) = \int C_2(T)dT = (1/2)DT^2 + \text{constante},$$

e a dependência da entropia com a temperatura é

$$S_2(T) = \int \frac{C_2(T)}{T}dT = DT + \text{constante}.$$

Para o sistema fluido primário a dependência da energia e entropia com T e v é dado nas equações (3.49) e (3.51) das quais determina-se

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= cR(T_f - T_0) - \frac{a}{v_f} + \frac{a}{v_0}, \\ \Delta S_1 &= R\ln\left(\frac{v_f - b}{v_0 - b}\right) + cR\ln\frac{T_f}{T_0}. \end{aligned}$$

O segundo sistema (a fonte reversível de calor) muda a temperatura de T_{20} para alguma temperatura ainda desconhecida T_{2f}, de modo que

$$\Delta U_2 = (1/2)D(T_{2f}^2 - T_{20}^2),$$

e

$$\Delta S_2 = D(T_{2f} - T_{20}).$$

O valor de T_{2f} é determinado pela condição de reversibilidade

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = R\ln\left(\frac{v_f - b}{v_0 - b}\right) + cR\ln\frac{T_f}{T_0} + D(T_{2f} - T_{20}) = 0,$$

ou

$$T_{2f} = T_{20} - RD^{-1}\ln\left(\frac{v_f - b}{v_0 - b}\right) - cRD^{-1}\ln\frac{T_f}{T_0}.$$

A conservação de energia determina então o trabalho W_3 liberado para a fonte reversível de trabalho como sendo

$$W_3 + \Delta U_2 + \Delta U_1 = 0,$$

daí

$$W_3 = -\left[\frac{1}{2}D(T_{2f}^2 - T_{20}^2)\right] - \left[cR(T_f - T_0) - \frac{a}{v_f} + \frac{a}{v_0}\right],$$

onde relembramos que T_f é dado, enquanto T_{2f} foi determinado.

Um problema equivalente, mas com um sistema de algum modo mais simples (um gás ideal monoatômico e um reservatório térmico) é formulado no problema 4.5-1. Em cada destes problemas não confiamos em qualquer processo

específico pelo qual o resultado pode ser observado, mas tal processo específico é desenvolvido no Problema 4.5-2 (que, com 4.5-1, é fortemente recomendado ao leitor).

Exemplo 2 - Separação isotópica

Na separação de U^{235} e U^{238} para produzir combustível enriquecido para usinas atômicas o urânio ocorrendo naturalmente é reagido com fluo para o hexafluoreto de urânio (UF_6). O hexafluoreto de urânio é um gás a temperatura ambiente e pressão atmosférica. A fração molar ocorrendo naturalmente de U^{235} é 0.0072, ou 0.72 $\%$. Deseja-se processar 10 moles de UF_6 natural para produzir um mol de material enriquecido a 2 $\%$, deixando 9 moles de material parcialmente exaurido. O gás UF_6 pode ser representado aproximadamente como um gás ideal simples, poliatômico e multicomponente com $c = 7/2$ (equação (3.40)). Supondo que o processo de separação seja executado a temperatura de 300 K e a uma pressão de 1 atm, e supondo a atmmosfera ambiente (em 300 K) agindo como um reservatório térmico, qual é a quantidade mínima de trabalho exigida para executar o processo de enriquecimento? Onde este trabalho (energia) residirá por fim?

Solução:

O problema é um exemplo do teorema do trabalho máximo no qual o mínimo de trabalho exigido corresponde ao máximo trabalho liberado. O estado inicial do sistema é 10 moles de UF_6 natural a $T = 300$ K e $P = 1$ atm. O estado final do sistema é 1 mol de gás enriquecido e 9 moles de gás exaurido na mesma temperatura e pressão. O reservatório frio está também na mesma temperatura.

Determinamos a variação de entropia e energia do sistema. Da equação fundamental (3.40) determinamos as equações de estado como tendo as formas familiares

$$U = 7/2NRT, \qquad PV = NRT.$$

Estas permitem-nos escrever a entropia como uma função de T e P.

$$S = \sum_{j=1}^{2} N_j s_{0j} + \left(\frac{7}{2}\right) NR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - NR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) - NR \sum_{j=1}^{2} x_j \ln x_j.$$

Este último termo – a “entropia da mistura"como definido seguindo a equação (3.40) – é o termo significante no processo de separação isotópico.

Primeiro calculamos a fração molar de $U^{235}F_6$ nos nove moles de material exaurido; isto é encontrado como sendo 0.578$\%$. Dessa forma a mudança na entropia é

$$\begin{aligned} \Delta S &= -R[0.02 \ln 0.02 + 0.98 \ln 0.98] - 9R[0.00578 \ln 0.00578 + 0.994 \ln 0.994] \\ &\quad +10R[0.0072 \ln 0.0072 + 0.9928 \ln 0.9928], \\ &= -0.0081R = -0.067 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

o gás *ejeta* calor.

Não existem mudanças na energia do gás, e toda a energia fornecida como trabalho é transferida para a atmosfera ambiente como calor. Este trabalho, ou calor, é

$$-W_{RWS} = Q_{res} = -T\Delta S = 300 \times 0.067 = 20 \text{ J}.$$

Se aqui existisse uma membrana semipermeável, permeável ao $^{235}UF_6$ mas não ao $^{238}UF_6$, a separação poderia ser executada simplesmente. Infelizmente, nenhuma membrana deste tipo existe. Os métodos empregados na prática são todos processos dinâmicos (não quase estáticos) que exploram a pequena diferença de massa dos dois isótopos – em ultracentrífugas, em espectrômetros de massa, ou em difusão gasosa.

PROBLEMAS

4.5-1. Um mol de gás ideal monoatômico está contido em um cilindro de volume 10^{-3} m^3 a temperatura de 400 K. Um reservatório térmico de temperatura 300 K está disponível, como está uma fonte reversível de trabalho. Qual é o trabalho máximo que pode ser liberado para a fonte reversível de trabalho.

Resposta:

$W_{RWS} = 300R\ln 2$

4.5-2. Considere o seguinte processo para o sistema do Problema 4.5-1. O gás ideal é primeiro expandido adiabaticamente (e isentropicamente) até que sua temperatura cai para 300 K; o gás realiza trabalho sobre a fonte reversível de trabalho nesta espansão. O gás é então expandido enquanto em contato térmico com o reservatório térmico. E finalmente o gás é comprimido adiabaticamente até que seu volume e temperatura alcance os valores especificados (2×10^{-3} m^3 e 400 K).

a) Desenhe os três passos deste processo sobre o diagrama $T - V$, dando a equação de cada curva e rotulando as coordenadas numéricas dos vértices.

b) A que volume deve o gás ser expandido no segundo passo de modo que a terceira compressão (adiabática) leve ao estado final desejado?

c) Calcule o trabalho e o calor transferido em cada passo do processo e mostre que os resultados globais são idênticos aqueles obtidos pela abordagem geral do Exemplo 1.

4.5.3. Descreva como o gás dos dois problemas precedentes poderia ser levado ao estado final desejado por uma espansão livre. Quais são os valores do trabalho e calor transferido neste caso? são estes resultados consistentes com o teorema de trabalho máximo?

4.5-4. O sistema gasoso do problema 4.5-1 é restaurado ao seu estado inicial. Ambos os estados possuem temperaturas de 400 K, e as energias dos dois estados são iguais ($U = 600$ R). Necessita algum trabalho ser fornecido, e se

assim, qual é o trabalho *mínimo* fornecido? Observe que o reservatório térmico de temperatura 300 K permanece acessível.

4.5-5. Se o reservatório térmico do Problema 4.5-1 fosse trocado por uam fonte reversível de calor tendo uma capacidade calorífica da forma

$$C(T) = \left(2 + \frac{T}{150}\right) R$$

e uma temperatura inicial de $T_{RHS,0} = 300$ K, novamente calcule o máximo trabalho liberado.

Antes de fazer o cálculo, você esperaria que o trabalho liberado será maior que, igual a, ou menor que aquele calculado no Problema 4.5-1? Por que?

4.5-6. Um sistema pode ser tomado do estado A para o estado B (onde $S_A = S_B$) ou (a) diretamente ao longo da adiabática $S =$ constante, ou (b) ao longo das curvas isocórica AC e isobàrica CB. A diferença no trabalho feito pelo sistema é a área englobada entre os dois caminhos em um diagrama $P-V$. Isto contradiz a declaração que o trabalho liberado para uma fonte reversível de trabalho é o mesmo para qualquer processo reversível? Explique!

4.5-7. Considere o trabalho do máximo trabalho no caso em que o estado final especificado do subsistema possui energia mais baixa que o estado inicial. então a lógica essencial do teorema pode ser resumida como segue: “A extração de calor do subsistema decresce sua entropia. Consequentemente uma porção do calor extraido deve ser sacrificado para uma fonte reversível de calor para efetuar um aumento líquido na entropia; caso contrário o processo não será permitido. O resto do calor extraido é disponível como trabalho".

Similarmente resuma a lógica essencial do teorema no caso em que o estado final do subsistema possui energia maior e entropia maior que o estado inicial.

4.5-8. Se $S_B < S_A$ e $U_B > U_A$ isto implica que o trabalho liberado é negativo? Prove sua asserção supondo que a fonte de calor reversível seja um reservatório térmico.

O postulado III, que afirma que S é uma função monotonicamente crescente de U, exclui as condições assumidas aqui? Explique.

4.5-9. Dois corpos idênticos cada possui capacidades caloríficas iguais e constantes ($C_1 = C_2 = C$, uma constante). Além disso uma fonte de trabalho reversível é disponível. As temperaturas iniciais dos dois corpos são T_{10} e T_{20}. Qual é o trabalho máximo que pode ser liberado para a fonte reversível de trabalho, deixando os dois corpos em equilíbrio térmico? Qual é a a temperatura de equilíbrio correspondente? é esta a menor temperatura de equilíbrio atingível, e se assim for, por que? Qual é a máxima temperatura de equilíbrio atingível?

Para $C = 8$ J/K, $T_{10} = 100^\circ$ C e $T_{20} = 0^\circ$ C calcule o trabalho máximo liberado e possível intervalo de temperatura de equilíbrio final.

Resposta:

$$T_f^{min} = 46^\circ \text{ C}, T_f^{max} = 50^\circ \text{ C}$$

$$W^{max} = C[\sqrt{T_{20}} - \sqrt{T_{20}}]^2 = 62.2 \text{ J}$$

4.5-10. Dois corpos idênticos cada possui capacidade calorífica (a volume constante) de

$$C(T) = a/T$$

As temperaturas iniciais são T_{10} e T_{20}, com $T_{20} > T_{10}$. Os dois corpos são levados ao equilíbrio térmico um com o outro (mantendo ambos os volumes constantes) enquanto libera o máximo de trabalho possível para uma fonte reversível de trabalho. Qual é a temperatura de equilíbrio final e qual é o trabalho máximo liberado para a fonte reversível de trabalho?

Calcule sua resposta para $T_{20} = T_{10}$ e para $T_{20} = 2T_{10}$.

Resposta

$W = a\ln(9/8)$ se $T_{20} = 2T_{10}$

4.5-11. Dois corpos possuem capacidades caloríficas (a volume constante) de

$$C_1 = aT$$

$$C_2 = 2bT$$

As temperaturas iniciais são T_{10} e T_{20}, com $T_{20} > T_{10}$. Os dois corpos são levados ao equilíbrio térmico (mantendo ambos os volumes constantes) enquanto libera o máximo possível de trabalho para a fonte reversível de trabalho. Qual é a temperatura final de equilíbrio e qual é o trabalho (máximo) liberado para a fonte reversível de trabalho?

4.5-12. Um mol de um fluido ideal de van der Waals está contido em um cilindro ajustado com um pistão. A temperatura inicial do gás é T_i e o volume inicial é v_i. Uma fonte reversível de calor com capacidade calorífica constante C e com uma temperatura inicial T_0 é disponível. O gás é comprimido para um volume v_f e levado ao equilíbrio térmico com uma fonte reversível de calor. Qual é o trabalho máximo que pode ser liberado para a fonte reversível de trabalho e qual é a temperatura final?

Resposta

$$T_f = \left(\left(\frac{v_i - b}{v_f - b} \right)^R T_i^{cR} T_0 \right)^{1/(cR+C)}$$

4.5-13. Um sistema possui capacidade calorífica independente da temperatura C. O sistema está inicialmente na temperatura T_i e um reservatório de calor é disponível, na temperatura T_c (com $T_c < T_i$). Determine o trabalho máximo recuperàvel quando o sistema é resfriado para a temperatura do reservatório.

4.5-14. Se a temperatura da atmosfera é de 5° C em um dia de inverno e se 1 kg de água a 90° C é disponível, quanto trabalho pode ser obtido quando a água é congelada a temperatura ambiente? Suponha que o volume da água é

constante, e suponha que a capacidade calorífica molar a volume constante seja 75 J/mol K e independente da temperatura.

Resposta:

45×10^3 J

4.5-15. Um cilindro rígido contém um pistão adiabático interno separando-o em duas câmaras, de volumes V_{10} e V_{20}. A primeira câmara contém um mol de um gás ideal monoatômico a temperatura de T_{10}. A segunda câmara contém um mol de um gás ideal diatômico simples ($c = 5/2$) a temperatura T_{20}. Além disso um reservatório térmico a temperatura de T_c está disponível. Qual é o trabalho máximo que pode ser liberado para uma fonte reversível de trabalho, e quais são os volumes e temperaturas correspondentes dos dois subsistemas?

4.5-16. Cada de três corpos idênticos possuem capacidades caloríficas C independentes da temperatura. Os três corpos possuem temperaturas iniciais $T_3 > T_2 > T_1$. Qual é a quantidade máxima de trabalho que pode ser extraido deixando os três corpos em uma temperatura final comum?

4.5-17. Cada dos dois corpos possuem capacidades caloríficas dadas por

$$C = A + 2BT$$

onde $A = 8$ J/K e $B = 2 \times 10^{-2}$ J/K^2. Se os corpos estão inicialmente em temperaturas de 200 K e 400 K, e se uma fonte reversível de trabalho está disponível, qual é a temperatura mínima final comum para a qual os dois corpos podem ser levados? Se nenhum trabalho pode ser extraido da fonte reversível de trabalho qual é atemperatura máxima final comum para a qual os dois corpos podem ser levados? Qual é a máxima quantidade de trabalho que pode ser transferida para a fonte reversível de trabalho?

Resposta:

$T_{min} = 293$ K

4.5-18. Um sistema particular possui equações de estado

$$T = As/v^{1/2} \quad \text{e} \quad P = T^2/4Av^{1/2}$$

onde A é uma constante. Um mol deste sistema está inicialmente na temperatura T_1 e volume V_1. é desejado resfriar o sistema a uma temperatura T_2 enquanto comprimimos ele até o volume V_2 ($T_2 < T_1$; $V_2 < V_1$). Um segundo sistema está disponível. Ele está inicialmente em uma temperatura T_c ($T_c < T_2$). Seu volume é mantido constante em todas as partes, e sua capacidade calorífica é

$$C_V = BT^{1/2} \qquad (B = \text{ constante})$$

Qual é quantidade mínima de trabalho que deve ser fornecida por um agente externo para executar este objetivo?

4.5-19. Um tipo particular de sistema obedece as equações

$$T = \frac{u}{b} \quad \text{e} \quad P = avT$$

onde a e b são constantes. Dois de tais sistemas, cada de 1 mol, estão inicialmente nas temperaturas T_1 e T_2 (com $T_2 > T_1$) e cada possue volume v_0. Os sistemas são levados a temperatura comum $T - f$, com cada no mesmo volume final v_f. O processo é tal de modo a liberar o máximo trabalho para uma fonte reversível de trabalho.

a) Qual é a temperatura final T_f?

b) Quanto trabalho pode ser liberado? Expresse o resultado em termos de T_1, T_2, v_0, v_f, e as constantes a e b.

4.5-20. Suponha que temos um sistema em algum estado inicial (podemos pensar em um tanque com gás quente, comprimido como um exemplo) e desejamos usà-lo como fonte de trabalho. considerações práticas exigem que o sistema seja deixado finalmente na temperatura e pressão atmosféricas, em equilíbrio com o ambiente atmosférico. Mostre, primeiro, que o sistema realiza trabalho sobre a atmosfera, e que o trabalho realmente disponível para propósitos úteis é portanto menos que aquele calculado pela aplicação direta do teorema do trabalho máximo. No jargão da engenharia este trabalho livre disponível é chamado “disponibilidade".

a) Mostre que a disponibilidade é dada por

$$\text{Disponibilidade} = (U_0 + P_{atm}V_0 - T_{atm}S_0) - (U_f + P_{atm}V_f - T_{atm}S_f)$$

onde o subscrito f denota o estado final, no qual a pressão é P_{atm} e a temperatura é T_{atm}.

b) Se o sistema original sofresse uma reação química interna durante o processo considerado, isto invalidaria esta fórmula para a disponibilidade?

4.5-21. Uma estação metereológica antartica subtamente perde todo o seu combustível. Ele possui N moles de um “fluido de van der Waals"inerte em alta temperatura T_h e alta pressão P_h. A temperatura (constante) do ambiente é T_0 e a pressão atmosférica é P_0. Se a operação da estação exige uma potência contínua nua $\wp$, qual é o tempo mais longo concebível, t_{masx}, que a estação pode operar? Calcule t_{max} em termos de T_h, T_0, P_h, P_0, $\wp$, N e as constantes de van der Waals a, b, e c.

Note que este é um problema de disponibilidade, como definido e discutido no Problema 4.5-20. Ao dar a solução não é exigido que o volume molar v_h seja resolvido explicitamente em termos de T_h e P_h; é suficiente simplesmente designa-lo como $v_h(T_h, P_h)$ e similarmente para $v_0(T_0, P_0)$.

4.5-22. Uma fonte de energia “geotérmica"está disponível para acionar uma usina de produção de oxigênio. A fonte geotérmica é simplesmente um tanque contendo 10^3 m^3 de água, inicialmente a 100° C; próximo existe um enorme (infinito) lago a 5° C. O oxigênio é para ser retirado do ar, a separação sendo executada a 1 atm de pressão e a 20° C. Suponha que o ar seja 1/5 oxigênio e 4/5 nitrogênio (em frações molares), e suponha que ele

pode ser tratado como uma mistura de gases ideais. Quantos moles de O_2 pode ser produzido em princípio (isto é, supondo perfeita eficiência termodinâmica) antes de exaurir a fonte de energia?

4.6 Coeficientes de máquina, refrigerador, e o desempenho de bombeio de calor

Como vimos, nas equações (4.6) e (4.7), em um processo reversível infinitesimal envolvendo um subsistema "quente", uma fonte reversível de calor "fria"e uma fonte reversível de trabalho,

$$(dQ_h + dW_h) + dQ_c + dW_{RWS} = 0, \tag{4.14}$$

e

$$dS_h + \frac{dQ_c}{T_c} = 0, \tag{4.15}$$

onde agora indicamos o sistema "quente"pelo subscrito h e a fonte reversível de calor "fria"pelo subscrito c. Em tal processo o trabalho liberado dW_{RWS} é algebricamente máximo. Este fato leva ao critério para a operação de vários tipos de dispositivos úteis.

O sistema de interesse mais imediatamente evidente é uma "máquina termodinâmica". Aqui o "subsistema quente"pode ser um forno ou uma caldeira, enquanto a fonte reversível de de calor "fria"pode ser a atmosfera ambiente ou, para uma grande usina, um rio ou lago. A medida de desempenho é a fração do calor $(-dQ_h)$ retirado[2] do sistema quente que é convertida em trabalho dW_{RWS}. Tomando $dW_h = 0$ na equação (4.14) (é simplesmente aditivo ao trabalho liberado na equação (4.9)) determinamos a *eficiência da máquina termodinâmica* ε_e.

$$\varepsilon_e = \frac{dW_{RWS}}{-dQ_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}. \tag{4.16}$$

A relação das várias variações de energia estão indicadas na fig. (4.6a).

Para um subsistema de temperatura dada T_h, a eficiência da máquina termodinâmica aumenta quando T_c decresce. Isto é, quanto mais baixa a temperatura do sistema frio (para o qual calor é liberado), maior é a eficiência de máquina. A eficiência máxima possível, $\varepsilon_e = 1$, ocorre se a temperatura da fonte fria de calor é igual a zero. Se um reservatório a temperatura zero fosse disponível como um depósito de calor, calor poderia ser livremente e completamente convertido em trabalho (e a palavra "crise de energia"não existiria! [3]).

Um *refrigerador* é simplesmente uma máquina termodinâmica operada ao contrário (fig. (4.7b)).

[2]O problema de sinais pode ser confuso. Através deste livro os símbolos W e Q, ou dW e dQ, indicam entradas de trabalho e calor. Calor retirado de um sistema é $(-Q)(-dQ)$. Assim, se 5 J são retirados do subsistema quente poderíamos escrever que o calor retirado é $(-Q_h) = 5$ J, enquanto Q_h, o calor fornecido, seria -5 J. Por clareza neste capítulo usaremos os parenteses para servir como uma lembrança que $(-Q_h)$ é para ser considerado como uma quantidade positiva no exemplo particular sendo discutido.

[3]A crise de energia é, em qualquer caso, uma denominação errada. A crise é um dos "sumidouros de entropia-- de sistema de baixa entropia. Dado tais sistemas poderíamos barganhar com a natureza, oferecendo a admissão da entropia de tais sistemas aumentar (como permitindo um hidrocarboneto oxidar, ou calor fluir para um sumidouro de baixa temperatura, ou um gás expandir-se) se tarefas úteis fossem simultaneamente feitas. Existe apenas uma "neg-entropy"shortage!

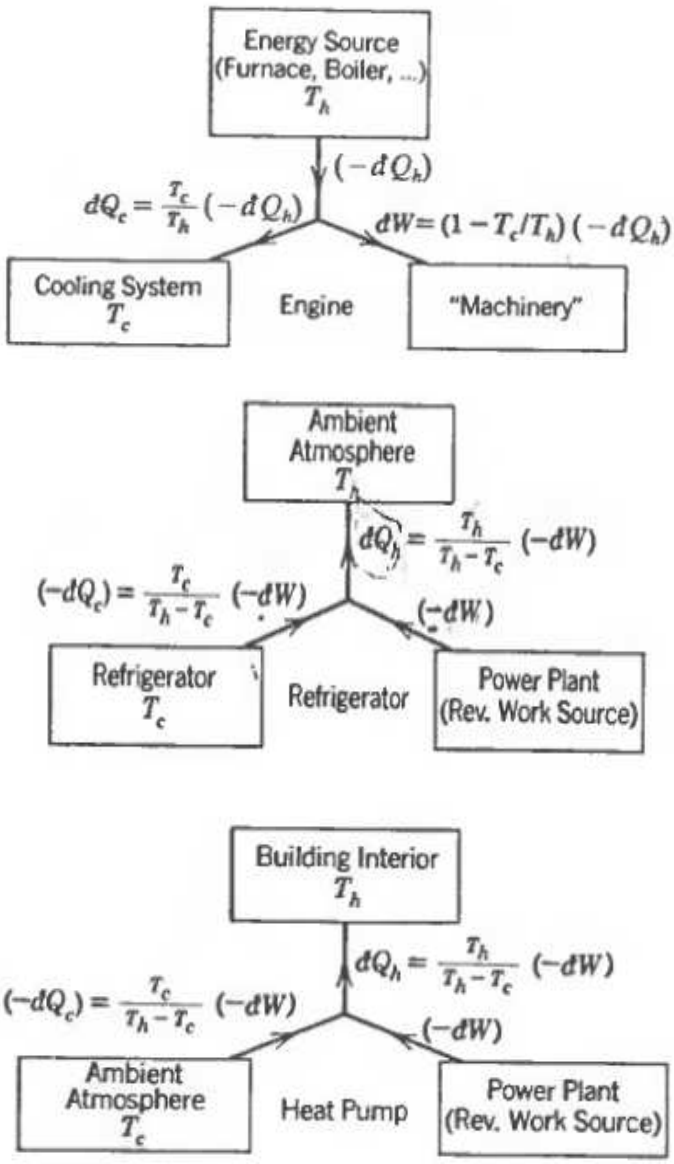


Figura 4.6: (a), (b) e (c), respectivamente (de cima para baixo)

O propósito do dispositivo é extrair calor do sistema frio e, com o fornecimento da mínima quantidade de trabalho, ejetar aquele calor na atmosfera anbiente comparativamente quente. As equações (4.14) e (4.15) permanecem verdadeiras, mas o *coeficiente de desempenho do refrigerador* representa o critério apropriado para este dispositivo – a razão do calor removido do refrigerador (o sistema frio) para o trabalho que deve ser fornecido pela companhia de energia. Isto é

$$\varepsilon_r \equiv \frac{(-dQ_c)}{(-dW_{RWS})} = \frac{T_c}{T_h - T_c}. \tag{4.17}$$

Se as temperaturas T_h e T_c são iguais, o coeficiente de desempenho do refrigerador torna-se infinito: nenhum trabalho é então exigido para transferir calor de um sistema para o outro. O coeficiente de performance torna-se progressivamente menor a medida que a temperatura T_c decresce relativo a T_h. E se a temperatura T_c aproxima-se de zero, o coeficiente de desempenho também aproxima-se de zero (supondo T_h fixo). Portanto exige-se grande quantidade de trabalho extrair mesmo trivialmente pequenas quantidades de calor de um sistema próximo a T_c.

Agora voltamos nossa atenção para o *bombeio de calor*. Neste caso estamos interessados em aquecer um sistema quente, extraindo algum calor de um sistema frio, e extraindo algum trabalho de alguma fonte reversível de trabalho. Em um caso prático o sistema quente pode estar no interior de uma casa durante o inverno, o sistema frio é o ambiente externo, e a fonte reversível de trabalho é mais uma vez a companhia de energia elétrica. De fato, nós aquecemos a casa removendo a porta de um refigerador e empurrando-o contra uma janela aberta. O lado interno do refrigerador estará exposto ao ambiente externo, e o refrigerador tenta (com sucesso desprezível) resfriar ainda mais o ambiente externo. O calor extraido deste enorme reservatório, junto com a energia fornecida da companhia de energia, é jogado diretamente na sala dos circuito de refrigeração na parte traseira do refrigerador.

O *coeficiente de performance de bombeio de calor* ε_p é a razão do calor liberado para o sistema quente pelo trabalho extraido da fonte reversível de trabalho

$$\varepsilon_p = \frac{dQ}{(-dW_{RWS})} = \frac{T_h}{T_h - T_c}. \tag{4.18}$$

PROBLEMAS

4.6-1. Uma temperatura de 0.001 K é acessível em laboratórios de baixas temperaturas com esforços moderados. Se o preço da energia fornecida pela companhia de energia elétrica é R$ 0.15/hW h qual sertia o custo mínimo para a extração de um watt-hora de calor de um sistema a $0..01$ K? O "reservatório quente"é a atmosfera ambiente a 300 K.

Resposta:

$ 45

4.6-2. Um casa é para ser mantida a 70° F, e a temperatura externa é 50° F. Um método de aquecimento da casa é adquirir trabalho da comapnhia de eletricidade e convertê-lo diretamente em calor: este é o método usado em aquecedores elétricos domésticos comuns. Alternativamente, o trabalho adquirido pode ser usado para operar uma bomba de calor. Qual é a razão dos custos se a bomba de calor atinge o coeficiente de desempenho termodinâmico ideal?

4.6-3. Um refrigerador doméstico é mantido a uma temperatura de 35°F. Toda vez que a porta é aberta, material aquecido é colocado dentro, introduzindo uma média de 50 kcal, mas fazendo apenas uma pequena mudança na temperatura do refrigerador. A porta é aberta 15 vezes ao dia, e o refrigerador opera a 15% do coeficiente

de rendimento ideal. O custo do trabalho é de 15 centavos/kWh. Qual é a fatura mensal para operar este refrigerador?

4.6-4. Calor é extraido de um banho de hélio líquidoa uma temperatura de 4.2 K. O reservatório de alta temperatura é um banho de nitrogênio líquido a uma temperatura de 77.3 K. Quantos Joules de calor são introduzidos no banho de nitrogênio para cada Joule extraído do banho de hélio?

4.6-5. Suponha que um corpo particular possui a equação de estado $U = NCT$ com $NC = 10$ J/K e suponha que esta equação de estado é válida através de todo o intervalo de temperatura de 0.5 K até a temperatura ambiente. Quanto trabalho deve ser gasto para esfriar este corpo da temperatura ambiente (300 K) para 0.5 K, usando a atmosfera ambiente como o reservatório quente?

Resposta: 16.2 kJ.

4.6-6. Um mol de um gás ideal monoatômico é permitido expandir-se isotermicamente de um volume inicial de 10 litros para um volume final de 15 litros, a temperatura sendo mantida em 400 K. O trabalho liberado é usado para fazer funcionar um refrigerador operando entre reservatórios de temperaturas 200 e 300 K. Qual é a quantidade máxima de calor retirada do reservatório de baixa temperatura?

4.6-7. forneça uma solução “construtiva"do exemplo 2 da seção (4.1). Sua solução pode ser baseada sobre o seguinte procedimento para alcançar o máximo de temperatura do corpo quente. Uma máquina térmica é operada entre os dois corpos mais frios, extraindo trabalho até que os dois corpos mais frios alcancem uma temperatura comum. Este trabalho é então usado como fornecimento para bombear calor, extraindo calor do par mais frio e aquecendo o corpo quente. Mostre que este procedimento leva ao mesmo resultado que foi obtido no exemplo.

4.6-8. Suponha que 1 mol de um fluido ideal de van der Waals é expandido isotermicamente, na temperatura T_h, de um volume inicial V_i para um volume final V_f. Um reservatório térmico na temperatura T_c é disponível. Aplique a equação (4.9) a um processo diferencial e integre para calcular o trabalho liberado para uma fonte de trabalho reversível. Corrobore pela conservação pela conservação da energia e entropia total.

Sugestão: Lembre de adicionar o trabalho *direto* transferido PdV para obter o trabalho total liberado para a fonte de trabalho reversível (como na equação (4.9)).

4.6-9. Dois moles de um gás ideal monoatômico são levados de um estado inicial (P_i, V_i) para um estado final $(P_f = B^2 P_i, V_f + V_i/B)$, onde B é uma constante. Uma fonte reversível de trabalho e um reservatório térmico de temperatura T_c estão disponíveis. Determine o trabalho máximo que pode ser liberado para a fonte reversível de trabalho.

Dado os valores de B, P_i e T_c, para que valores de V_i o trabalho máximo liberado é máximo?

4.6-10. Suponha que o processo no Problema 4.5-9 ocorra ao longo da curva $P = B/V^2$, onde $B = P_i V_i^2$. Aplique a eficiência da máquina térmica a um processo diferencial e integre para corroborar o resultado obtido no Problema 4.6-9. Relembre a sugestão dada no Problema 4.6-8.

4.6-11. Suponha que o processo no problema 4.6-9 ocorra ao longo de pontos sobre uma linha reta no plano $T - V$. Integre ao longo desta curva e novamente confirme os resultados dos Problemas 4.6-9 e 4.6-10.

4.7 O ciclo de Carnot

Através de todo este capítulo temos dado pouca atenção aos processos específicos, propositalmente frisando que o trabalho máximo liberado é um atributo geral de todos os processos reversíveis. É útil contudo considerar brevemente um tipo particular de processo – o "ciclo de Carnot" – ambos porque elucida certas características gerais e porque este processo desempenha um papel crítico no desenvolvimento histórico da teoria termodinâmica.

Um sistema é levado de um estado inicial particular para um dado estado final enquanto troca calor e trabalho com fontes reversíveis de calor e trabalho. Para descrever um processo particular não é suficiente descrever o caminho do sistema em seu espaço termodinâmico de configurações.*As características críticas do processo referem-se a maneira com que o calor e trabalho extraídos são transferidos para as fontes reversíveis de calor e trabalho*. Para este propósito sistemas auxiliares podem ser empregados. Os sistemas auxiliares são as "ferramentas" e "dispositivos" usados para executar a tarefa em mão, ou, em uma terminologia comum, eles constituem as *máquinas físicas* pelas quais o processo é efetuado.

Qualquer sistema termodinâmico – um gás em um cilindro e pistão, uma substância magnética em um campo magnético controlável, ou certos sistemas químicos – podem ser empregados como o sistema auxiliar. é apenas exigido que o sistema auxiliar seja restaurado, no final do processo, a seu estado inicial; o *sistema auxiliar não deve ser considerado na energia ou entropia totais*. é esta natureza cíclica do processo dentro sistema auxiliar que é refletido no nome do "ciclo" de Carnot.

Por clareza suporemos temporariamente que o sistema primário e a fonte reversível de calor são cada reservatórios térmicos, o sistema primário sendo um "reservatório quente" e a fonte reversível de calor sendo um "reservatório frio"; esta restrição meramente permite-nos considerar transferências finitas de calor e trabalho em vez de transferências infinitesimais.

O ciclo de Carnot é executado em quatro passos, e as mudanças de temperatura e entropia do sistema *auxiliar* são desenhadas para cada destes passos na fig. (4.7).

1. O sistema auxiliar, originalmente na mesma temperatura que o sistema primário (o reservatório quente), é colocado em contato com aquele reservatório e com a fonte reversível de trabalho. O sistema auxiliar é então é então levado a sofrer um processo isotérmico mudando algum parâmetro extensivo conveniente; se o sistema auxiliar é um gás ele pode ser levado a expandir-se isotermicamente, e assim por diante. Neste processo ocorre um fluxo de de calor do reservatório quente para o sistema auxiliar, e uma transferência de trabalho ($\int PdV$ ou seu análogo magnético ou outro) acontece do sistema auxiliar para a fonte reversível de trabalho. Este é um passo isotérmico $A \rightarrow B$ na fig. (4.7).

2. O sistema auxiliar, agora em contato apenas com a fonte de trabalho reversível, é expandido adiabaticamente (ou adiabaticamente desmagnetizado, etc.) até que sua temperatura caia para aquela do reservatório frio. Uma

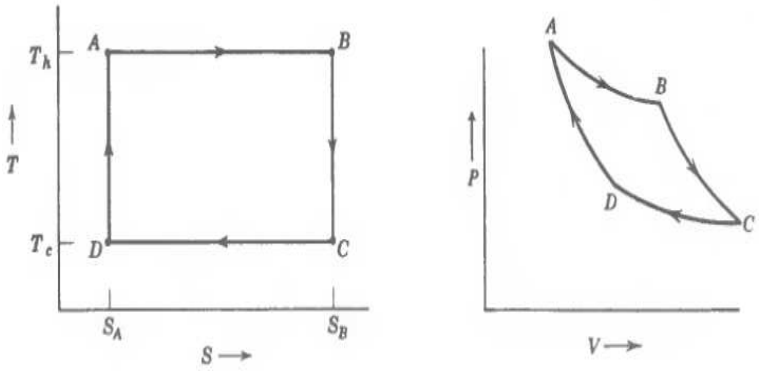


Figura 4.7: *Os diagramas $T - S$ e $P - V$ para o sistema auxiliar no ciclo de Carnot*

transferência adicional de trabalho ocorre do sistema auxiliar para a fonte reversível de trabalho. O processo adiabático quase-estático ocorre em entropia constante do sistema auxiliar, como em $B \rightarrow C$ na fig. (4.7).

3. O sistema auxiliar é isotermicamente comprimido enquanto em contato com o reservatório frio e a fonte reversível de trabalho. Esta compressão é continuada até que a entropia do sistema auxiliar atinge seu valor inicial. Durante este processo existe uma transferência de trabalho da fonte reversível de trabalho para o sistema auxiliar, e uma transferência de calor do sistema auxiliar para o reservatório frio. Este é o passo $C \rightarrow D$ na fig. (4.7).

4. O sistema auxiliar é adiabaticamente comprimido e recebe trabalho da fonte reversível de trabalho. A compressão leva o sistema auxiliar ao seu estado inicial e completa o ciclo. Novamente a entropia do sistema auxiliar é constante, de $D \rightarrow A$ na fig. (4.7).

o Calor retirado do sistema primário (o reservatório quente) no processo 1 é $T_h \Delta S$, e o calor transferido para o reservatório frio no processo 3 é $T_c \Delta S$. A diferença $(T_h - T_c)\Delta S$ é o trabalho líquido transferido para a fonte reversível de trabalho no ciclo completo. Sobre o diagrama $T - S$ da figura (4.7) o calor $T_h \Delta S$ retirado do sistema primário é representado pela área limitada pelos quatro pontos rotulados ABS_BS_A, o calor eliminado para o reservatório frio é representado pela área CDS_AS_B, o trabalho líquido liberado é representado pela área $ABCD$. O coeficiente de performance é a razão da área $ABCD$ para a área ABS_BS_A ou $(T_h - T_c)/T_h$.

O ciclo de Carnot pode ser representado sobre qualquer de um um número de outros diagramas, tais como um diagrama $P - V$ ou um diagrama $T - V$. A representação sobre um diagrama $P - V$ é indicado na figura (4.7). A forma precisa da curva BC, representando a dependência de P com V em um processo adiabático (isentrópico), seguiria da equação de estado $P = P(S, V, N)$ do sistema auxiliar.

Se os sistemas quente e frio são meramente fontes reversíveis de calor, em vez de reservatórios, o ciclo de Carnot deve ser executado em passos infinitesimais. O calor retirado do sistema primário (quente) no processo 1 é então $T_h dS$ em vez de $T_h \Delta S$, e similarmente para os outros passos. Existe claramente nenhuma diferença nos resultados essenciais, embora T_h e T_c sejam variáveis mudando continuamente e o cálculo total do processo exija uma integração sobre os passos diferenciais.

Deve ser observado que máquinas reais nunca atingem eficiência termodinâmica ideal. Devido ao atrito

mecânico, e porque elas não podem ser operadas tão lentamente de modo a serem verdadeiramente quase-estáticas, elas raramente atingem eficiência termodinâmica maior que 30 ou 40%. Contudo, o limite superior da eficiência, estabelecido pelos princípios básicos da termodinâmica, é um fator importante nos projetos de enegenharia. Existem outros fatores também, para os quais retornaremos na seção (4.9).

Exemplo

N moles de um gás ideal monoatômico são empregados como o sistema auxiliar em ciclo de Carnot. O gás ideal está inicialmente em contato com reservatório quente, e no primeiro estágio do ciclo ele é exapndido de volume V_A para volume V_B.[4] Calcule o trabalho e o calor transferido em cada dos quatro passos do ciclo, em termos de T_h, T_c, V_A, V_B, e N. Diretamente corrobora que a eficiência do ciclo é a eficiência Carnot.

solução

Os dados são apresentados em termos de T e V; nós portanto expressamos a entropia e energia como funções de T, V, e N.

$$S = Ns_0 + NR\ln\left(\frac{T^{3/2}VN_0}{T_0^{3/2}V_0N}\right),$$

e

$$U = \frac{3}{2}NRT$$

então na espansão isotérmica a temperatura a temperatura T_h

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = NR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right), \qquad \Delta U_{AB} = 0,$$

daí

$$Q_{AB} = T_h\Delta S_{AB} = NRT_h\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right),$$

e

$$W_{AB} = -NRT_h\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

No segundo passo do ciclo o gás é expandido adiabaticamente até a temperatura cair para T_c, o volume no entanto aumentando para V_C. Da equação para S, vemos que $T^{3/2}V =$constante, e

$$V_C = V_B\left(\frac{T_h}{T_c}\right)^{3/2},$$

e

$$Q_{BC} = 0, \qquad W_{BC} = \Delta U = \frac{3}{2}NR(T_c - T_h).$$

No terceiro passo o gás é isotermicamente comprimido para um volume V_D. Este volume deve ser tal que esteja sobre a mesma adiabata que V_A (veja fig. (4.7)), de modo que

$$V_D = V_A\left(\frac{T_h}{T_c}\right)^{3/2},$$

[4]Observe que neste exemplo quantidades tais como U, S, V, Q referem-se ao sistema *auxiliar* em vez do "sistema primário"(o reservatório de calor).

então, como no passo 1,

$$Q_{CD} = NRT_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = NRT_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right),$$

e

$$W_{CD} = -NRT_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right).$$

Finalmente, na compressão adiabática

$$Q_{DA} = 0,$$

e

$$W_{DA} = U_{DA} = \frac{3}{2}(NRT_h - T_c).$$

Destes resultados obtemos

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -NR(T_h - T_c) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right),$$

e

$$-W/Q_{AB} = (T_h - T_c)/T_h,$$

que é a eficiência de Carnot esperada.

PROBLEMAS

4.7-1. Repita o cálculo do Exemplo 5 supondo a "substância trabalhadora"(working substance) do sistema auxiliar será 1 mol de fluido ideal de van der Waals em vez de um gás monoatômico (relembre seção (3.5)).

4.7-2. Calcule o trabalho e calor transferido em cada estágio do ciclo de Carnot para o sistema auxiliar sendo um cilindro "vàzio"(contendo apenas radiação eletromagnética). O primeiro passo do ciclo é novamente especificado para ser uma espansão de V_A para V_B. Todos os resultados serão expressos em termos de V_A, V_B, T_h, e T_c. Mostre que a razão entre o trabalho total transferido e o calor transferido no primeiro estágio concorda com a eficiência de Carnot.

4.7-3. A "substância primária"no estado inicial A será levada reversivelmente para um estado final B especificado. Uma fonte reversível de trabalho e um reservatório térmico na temperatura T_r são disponíveis, mas nenhum "sistema auxiliar"será empregado. é possível imaginar tal processo? Prove sua resposta. Discuta o Problema 4.5-2 neste contexto.

4.7-4. A equação fundamental de um fluido particular é $UN^{1/2}V^{3/2} = A(S-R)^3$ onde $A = 2^{-2}(K^3m^{9/2}/J^3)$. Dois moles deste fluido são usados como sistema auxiliar em um ciclo de Carnot, operando entre dois reservatórios térmicos nas temperaturas de 100^o C e 0^o C. Na primeira espansão isotérmica $10v$ J é extraído do reservatório de alta temperatura. Determine o calor transferido e o trabalho tranferido para cada dos quatro processos no ciclo de Carnot.

Calcule a eficiência do ciclo diretamente do trabalho e calor tranferidos já calculada. Esta eficiência concorda. Esta eficiência concorda com a eficiência teórica de Carnot?

Sugestão: Problemas do ciclo de Carnot geralmente são melhor discutidos em termos de um diagrama $T - S$ para o sistema auxiliar.

4.7-5. Um mol do "sistema modelo paramagnético simples"da equação (3.66) é usado como o sistema auxiliar de um ciclo de Carnot operando entre reservatórios de temperaturas T_h e T_c. O sistema auxiliar inicialmente possui um momento magnético I_i e está em uma temperatura T_h. Diminuindo o campo externo enquanto o sistema está em contato com o reservatório de alta temperatura, uma quantidade de calor Q_1 é absorvida do reservatório; o sistema enquanto isso realiza trabalho $(-W_1)$ sobre a fonte reversível de trabalho (isto é, sobre o sistema externo que cria o campo magnético e daí induz o momento magnético). Descreva cada passo no ciclo de Carnot e calcule o trabalho e calor transferido em cada passo, expressando cada em termos de T_h, T_c, Q_1, e os parâmetros T_0 e I_0 os quais aparecem na equação fundamental.

4.7-6. Repita o Problema 4.7-4 usando o modelo "elástico(rubber band)"da seção (3.7) como o sistema auxiliar.

4.8 Mensurabilidade da temperatura e da entropia

O ciclo de Carnot não apenas ilustra o princípio geral de processos reversíveis como processos de trabalho máximo, mas nos fornece um método operacional para medidas de temperatura. Relembramos que a entropia foi introduzida como uma função abstrata, o máximo do qual determina os estados de equilíbrio. A temperatura foi então definida em termos de uma derivada parcial desta função. Está claro que tal definição não fornece uma receita direta para uma medida operacional da temperatura e que é necessário portanto para tal procedimento ser formulado explicitamente.

Em nossa discussão da eficiência de marquinas térmicas vimos que a eficiência de uma máquina trabalho por processos reversíveis entre dois sistemas, de temperaturas T_h e $T - c$, é

$$\varepsilon_e = 1 - T_c/T_h. \tag{4.19}$$

A eficiência da máquina térmica é definida em termos de fluxos de calor e trabalho e é consequentemente operacionalmente mensurável. Assim, um ciclo de Carnot nos fornece um método operacional de medida da razão das duas temperaturas.

Infelizmente, processos reais nunca são verdadeiramente quase-estáticos, de modo que máquinas reais nunca exibem completamente a eficiência teórica da máquina. Portanto, a razão de duas temperaturas dadas deve realmente ser determinada em termos da eficiência máxima limite de todas as máquinas reais, mas esta é uma dificuldade de prática em vez de princípios.

A afirmação que a razão entre temperaturas é uma quantidade mensurável é equivalente a afirmar que a escala de temperatura é determinada a menos de uma constante multiplicativa arbitrária. As temperaturas de alguns

sistemas padrões escolhidos arbitrariamente podem ser atribuídas, e as temperaturas de todos os outros sistemas são então univocamente determinadas, com valores diretamente proporcionais à temperatura escolhida do sistema fiducial (referência).

A escolha de um sistema padrão, e a atribuição arbitrária de alguma temperatura definida a ele, foi discutido na seção (2.6). Relembramos que a atribuição do número 273.16 a um sistema de gelo, água, e vapor em equilíbrio mútuo leva a escala Kelvin de temperatura absoluta. Um ciclo de Carnot operando entre este sistema e um outro sistema determina a razão da segunda temperatura para 273.16 K e consequentemente determina a segunda temperatura na escala Kelvin absoluta.

Tendo demonstrado que a temperatura é operacionalmente mensurável seremos capazes quase trivialmente de corroborar que a entropia também é mensurável. A habilidade para medir a entropia fundamenta a utilidade de todo o formalismo termodinâmico. É também de interesse particular devido a natureza de algum modo abstrata do conceito de entropia.

O método de medidas a ser descrito fornece apenas diferenças de entropia, ou entropias relativas – estas diferenças são então convertidas para entropias absolutas pelo Postulado IV - o "postulado de Nerst"(seção (1.10)).

Considere um processo reversível em um sistema composto, em que o sistema de interesse é um subsistema. O subsistema é levado de algum estado de referência (T_0, P_0)para o estado de interesse (T_1, P_1) Através de algum caminho no plano $T--P$. A variação da entropia é

$$S_1 - S_0 = \int_{(T_0,P_0)}^{(T_1,P_1)} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right], \tag{4.20}$$

$$= \int_{(T_0,P_0)}^{(T_1,P_1)} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S dT + dP \right], \tag{4.21}$$

$$= \int_{(T_0,P_0)}^{(T_1,P_1)} (-V\alpha) \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S dT + dP \right]. \tag{4.22}$$

A equação (4.21) segue da identidade elementar (A.22) do apêndice A. A equação (4.22) é menos óbvia, embora os métodos gerais a serem desenvolvidos no capítulo 7 reduzam tais transformações a um procedimento direto; um procedimento elementar porém relativamente complicado é sugerido no Problema 4.8-1.

Agora cada um dos fatores no integrando é diretamente mensurável; o fator $(\partial P/\partial T)_S$ exige apenas a medida da variação da pressão e temperatura para um sistema envolvido por uma parede adiabática. Assim, a diferença de entropia dos dois estados arbitrários (T_0, P_0) e (T_1, P_1) é obtido por integração de dados numéricos.

PROBLEMAS

4.8-1. Para corroborar a equação (4.22) mostre que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P$$

Primeiro considera-se o lado direito, e escreve-se geralmente que

$$dT = u_{ss} ds + u_{vs} dv,$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = u_{ss}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P + u_{vs} = -u_{ss}\frac{u_{vv}}{u_{sv}} + u_{vs}.$$

Similarmente mostre que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_T = u_{ss}u_{vv}/u_{sv} - u_{sv},$$

estabelecendo a identidade desejada.

4.9 Outros critérios de performance de máquina; potência produzida e "máquinas reversíveis

O ciclo de Carnot não apenas ilustra o princípio geral de processos reversíveis como processos de trabalho máximo, mas nos fornece um método operacional para medidas de temperatura. Relembramos que a entropia foi introduzida meramente como uma função abstrata, o máximo do qual determina os estados de equilíbrio. A temperatura foi então definida em termos de uma derivada parcial desta função. está claro que tal definição não fornece uma receita direta para uma medida operacional da temperatura e que é necessário portanto para tal procedimento ser formulado explicitamente.

Em nossa discussão da eficiência de marquinas térmicas vimos que a eficiência de uma máquina trabalho por processos reversíveis entre dois sistemas, de temperaturas T_h e $T - c$, é

$$\varepsilon_e = 1 - T_c/T_h. \tag{4.23}$$

A eficiência da máquina térmica é definida em termos de fluxos de calor e trabalho e é consequentemente operacionalmente mensurável. Assim, um ciclo de Carnot nos fornece um método operacional de medida da razão das duas temperaturas.

Infelizmente, processos reais nunca são verdadeiramente quase-estáticos, de modo que máquinas reais nunca exibem completamente a eficiência teórica da máquina. Portanto, a razão de duas temperaturas dadas deve realmente ser determinada em termos da eficiência máxima limite de todas as máquinas reais, mas esta é uma dificuldade de prática em vez de princípios.

A afirmação que a razão entre temperaturas é uma quantidade mensurável é equivalente a afirmar que a escala de temperatura é determinada a menos de uma constante multiplicativa arbitrária. As temperaturas de alguns sistemas padrões escolhidos arbitrariamente podem ser atribuídas, e as temperaturas de todos os outros sistemas são então univocamente determinadas, com valores diretamente proporcionais à temperatura escolhida do sistema fiducial (referência).

A escolha de um sistema padrão, e a atribuição arbitrária de alguma temperatura definida a ele, foi discutido na seção (2.6). Relembramos que a atribuição do número 273.16 a um sistema de gelo, água, e vapor em equilíbrio mútuo leva a escala Kelvin de temperatura absoluta. Um ciclo de Carnot operando entre este sistema e um outro sistema determina a razão da segunda temperatura para 273.16 K e consequentemente determina a segunda temperatura na escala Kelvin absoluta.

Tendo demonstrado que a temperatura é operacionalmente mensurável seremos capazes quase trivialmente de corroborar que a entropia também é mensurável. A habilidade para medir a entropia fundamenta a utilidade de todo o formalismo termodinâmico. é também de interesse particular devido a natureza de algum modo abstrata do conceito de entropia.

O método de medidas a ser descrito fornece apenas diferenças de entropia, ou entropias relativas – estas diferenças são então convertidas para entropias absolutas pelo Postulado IV - o "postulado de Nerst"(seção (1.10)).

Considere um processo reversível em um sistema composto, em que o sistema de interesse é um subsistema. O subsistema é levado de algum estado de referência (T_0, P_0)para o estado de interesse (T_1, P_1) Através de algum caminho no plano $T--P$. A variação da entropia é

$$S_1 - S_0 = \int_{(T_0,P_0)}^{(T_1,P_1)} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right], \tag{4.24}$$

$$= \int_{(T_0,P_0)}^{(T_1,P_1)} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S dT + dP \right], \tag{4.25}$$

$$= \int_{(T_0,P_0)}^{(T_1,P_1)} (-V\alpha) \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S dT + dP \right]. \tag{4.26}$$

A equação 4.21 segue da identidade elementar (A.22) do apêndice A. A equação (4.22) é menos óbvia, embora os métodos gerais a serem desenvolvidos no Capítulo 7 reduzam tais transformações a um procedimento direto; um procedimento elementar porém relativamente complicado é sugerido no Problema 4.8-1.

Agora cada dos fatores no integrando é diretamente mensurável; o fator $(\partial P/\partial T)_S$ exige apenas a medida da variação da pressão e temperatura para um sistema envolvido por uma parede adiabática. Assim, a diferença de entropia dos dois estados arbitrários (T_0, P_0) e (T_1, P_1) é obtido por integração de dados numéricos.

PROBLEMAS

4.8-1. Para corroborar a equação (4.22) mostre que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P .$$

Primeiro considera-se o lado direito, e escreve-se geralmente que

$$dT = u_{ss} ds + u_{vs} dv,$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = u_{ss} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P + u_{vs} = -u_{ss} \frac{u_{vv}}{u_{sv}} + u_{vs}.$$

Similarmente mostre que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_T = u_{ss} u_{vv} / u_{sv} - u_{sv},$$

estabelecendo a identidade desejada.

4.10 Outros critérios de performance de máquinas; potência de saída e máquinas endoreversíveis

Como observado anteriormente, eficiência máxima não é necessariamente a preocupação primária no planejamento de uma máquina real. potência de saída, simplicidade, baixo custo inicial, e várias outras considerações são também de importância, e, naturalmente, estas estão geralmente em conflito. Uma pewrspectiva informativa obre os critérios de desempenho de máquinas reais é propiciado pelo problema da máquina "endoreversível"[5]

Suponhamos mais uma vez que existem dois reservatórios térmicos, nas temperaturas T_h e T_c, e que desejamos remover calor do reservatório de alta temperatura, liberando trabalho para uma fonte reversível de trabalho. Agora sabemos que a máxima eficiência possível é obtida por alguma máquina reversível. Contudo, considerações da operação de tal máquina imediatamente revela que a potência liberada (trabalho liberado por unidade de tempo) é cruel. Considere o primeiro estágio do processo, no qual calor é transferido do reservatório quente para o sistema. Se o fluido de trabalho da máquina está na mesma temperatura que o reservatório nenhum calor fluirá; enquanto se está em uma temperatura mais baixa o processo de fluxo de calor (e daí o ciclo completo) torna-se irreversível. Na máquina de Carnot a diferença de temperatura é feita "infinitamente pequena", resultando em um processo "infinitamente lento"e uma saída de potência "infinitamente pequena".

Para obter uma saída de potência não nula a extração de calor do reservatório de alta temperaturas e a inserção de calor no reservatório de baixa temperatura deve ser feito irreversivelmente.

Uma *máquina endoreversível* é definida como aquela em que os dois processos de transferência de calor (do e para o reservatório de calor) são as únicos processos irreversíveis no ciclo.

Para analisar tal máquina supomos, como usual, um reservatório térmico de alta temperatura na temperatura T_h, um reservatório térmico de baixa temperatura na temperatura T_c, e uma fonte reversível de trabalho. Supomos que a reação (strokes?) isotérmica da máquina esteja em T_w (w designando "aquecido") e T_t (t designando "morno"), com $T_h > T_w > T_t > T_c$. Assim calor flui do reservatório de alata temperatura para o fluido de trabalho Através de uma diferença de temperatura de $T_h - T_w$, como indicado esquematicamente na fig. (4.8). Similarmente, na reação de rejeição do ciclo calor flui Através da diferença de temperatura $T_t - T_C$.

Agora suponha que a taxa de fluxo de calor do reservatório de alta temperatura para o sistema é proporcional à diferença de temperatura $T_h - T_w$. Se t_h é o tempo exigido para transferir uma quantidade Q_h de energia, então

$$\frac{-Q_h}{t_h} = \sigma_h \cdot (T_h - T_w), \tag{4.27}$$

onde σ_h é a condutância (o produto da condutividade térmica vezes a área divido pela espessura da parede entre o reservatório quente e o fluido operacional). Uma lei semelhante vale para a taxa do fluxo de calor para o reservatório frio. Portanto o tempo exigido para os dois pulsos (strokes?) isotérmicos da máquina são

$$t = t_h + t_c = \frac{1}{\sigma_h}\frac{-Q_h}{T_h - T_w} + \frac{1}{\sigma_c}\frac{Q_c}{T_t - T_c}. \tag{4.28}$$

[5]F. L. Curzon e B. Ahlborn), *Amer. J. Phys.* **43**, 22 (1975). Veja também M. H. Rubin, *Phys. Rev.* **A 19**, 1272 e 1279 (1979) (e referências aí citadas) para uma sofisticada análise e para generalizações adicionais do teorema.

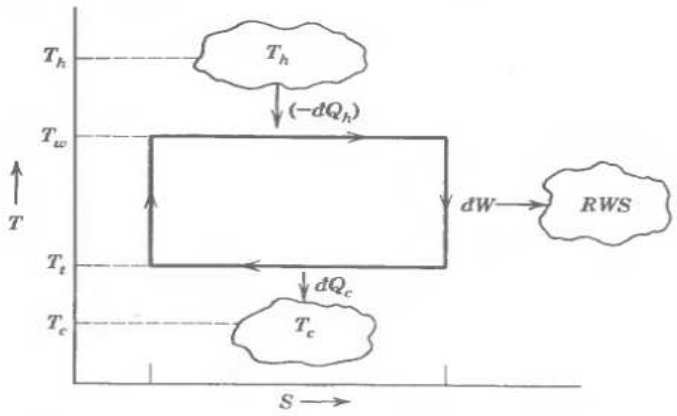


Figura 4.8: *O ciclo da máquina endoreversível*

Supomos que o tempo exigido para os dois pulsos adiabáticos da máquina seja desprezível relativo a $(t_h + t_c)$, quando estes tempos estão limitados por tempos de relaxação relativamente rápidos dentro do fluido operacional em si. Além do mais, os tempos de relaxação dentro do fluido operacional pode ser abreviado pelo projeto apropriado das dimensões do pistão e cilindro, obstàculos internos, e assemelhados.

Agora Q_h, Q_c, e o trabalho liberado W estão relacionados pela eficiência de Carnot de uma máquina operando entre as temperaturas T_w e T_t, de modo que a equação (4.24) torna-se

$$t = \left[\frac{1}{\sigma_h} \frac{1}{T_h - T_w} \frac{T_w}{T_w - T_t} + \frac{1}{\sigma_c} \frac{1}{T_t - T_c} \frac{T_t}{T_w - T_t} \right] W. \tag{4.29}$$

A potência de saída da máquina é W/t, e esta quantidade deve ser maximizada com respeito aos duas temperaturas ainda indeterminadas T_w e T_t. As temperaturas intermediárias otimizadas são então encontradas serem

$$T_w = c(T_h)^{1/2}, \qquad T_t = c(T_c)^{1/2}, \tag{4.30}$$

onde

$$c = \frac{\left[(\sigma_h T_h)^{1/2} + (\sigma_c T_c)^{1/2} \right]}{\left[\sigma_h^{1/2} + \sigma_c^{1/2} \right]}, \tag{4.31}$$

e a potência otimizada liberada pela máquina é

$$\text{potência} = \left(\frac{W}{t} \right)_{max} = \sigma_h \sigma_c \left[\frac{T_h^{1/2} - T_c^{1/2}}{\sigma_h^{1/2} + \sigma_c^{1/2}} \right]^2. \tag{4.32}$$

Denotamos ε_{crp} a eficiência de tal "máquina endoreversível maximizada para potência", para a qual determinamos

$$\varepsilon_{crp} = 1 - (T_c/T_h)^{1/2}, \tag{4.33}$$

é interessante observar, a eficiência da máquina não é dependente das condutâncias σ_h e σ_c!

Grandes usinas elétricas são evidentemente operadas próximo ao critério para potência de saída máxima, como Curzon e Ahlborn demonstrou através de dados para três usinas elétricas, como mostrado na Tabela (4.1).

Tabela (4.1)

eficiência de usinas elétricas quando comparadas com a eficiência de Carnot e com a eficiência de uma máquina endoreversível maximizada para a potência produzida (ε_{crp}).[a]

Usina Elétrica	T_c (^oC)	T_h (^oC)	ε $(Carnot)$	ε_{crp}	ε $(observado)$
Usina termoelétrica West Thurrock (U. K.)	~ 25	565	0.64	0.40	0.3
Reator nuclear PHW CANDU (Canada)	~ 25	300	0.48	0.28	0.30
Usina geotérmica Larderello (Itàlia)	80	250	0.32	0.175	0.16

[a]De Curzon e Ahlborn.

PROBLEMAS

4.9-1. Mostre que a eficiência de uma máquina endoreversível, maximizada pela potência de saída, é sempre menor que $\varepsilon_{\text{Carnot}}$. faça o gráfico da eficiência da primeira como função da eficiência de Carnot.

4.9-2. Suponha que a condutância $\sigma_h (= \sigma_c)$ é tal que 1 kW seja transferido para o sistema (como fluxo de calor) se sua temperatura é de 50 K abaixo daquela do reservatório de alta temperatura. Supondo $T_h = 800$ K e $T_c = 300$ K, calcule a potência máxima obtida de uma máquina endoreversível, e determine as temperaturas T_w e T_t para as quais tal máquina deveria ser projetada.

4.9-3. Considere uma máquina endoreversível para a qual o reservatório de alta temperatura é água em ebulição (100 ^{o} C) e o reservatório frio está na temperatura ambiente (tomado como 20 ^{o} C). Supondo que a máquina é operada na potência máxima, qual é a razão da quantidade de calor retirada do reservatório de alta temperatura (por kilowatt hora de trabalho liberado)para aquela retirada por uma máquina de Carnot? Quanto calor é retirado por cada máquina por kilowatt hora de trabalho liberado?

Resposta:

razão$= 1.9$

4.9-4. Suponha que um ciclo da máquina do problema 4.9-3 tome 20 s e que a condutância $\sigma_h = \sigma_c = 100$ W/K. Quanto trabalho é liberado por ciclo? Supondo que o “o volume controle"(isto é, o sistema auxiliar) seja um gás, forçado Através de um ciclo de Carnot, faça o gráfico do diagrama $T - S$ para o gás durante o ciclo. Indique valores numéricos para cada vértice do diagrama (obeserve que um valor da entropia pode ser atribuído arbitrariamente).

4.11 Outros processos cíclicos

Além das máquinas de Carnot e as endoreversíveis, várias outras máquinas são de interesse quando elas se ajustam mais ou menos próximo a operação real de máquinas práticas do dia-a-dia (commonplace).

O *ciclo de Otto* (ou, mais precisamente, o “ciclo Otto padrão ar"é uma aproximação grosseira para a operação de uma máquina a gasolina. O ciclo é mostrado na fig. (4.9) em um diagrama $V - S$. O fluido operante (uma mistura de ar e vapor de gasolina na máquina a gasolina) é primeiro comprimida adiabaticamente ($A \rightarrow B$). é então aquecido a volume constante ($B \rightarrow C$); este passo grosseiramente descreve a combustão da gasolina na máquina a gasolina. No terceiro passo do ciclo o fluido operante é expandido adiabaticamente no “power stroke"($C \rightarrow D$). Finalmente o fluido operante é esfriado isocoricamente para seu estado inicial A.

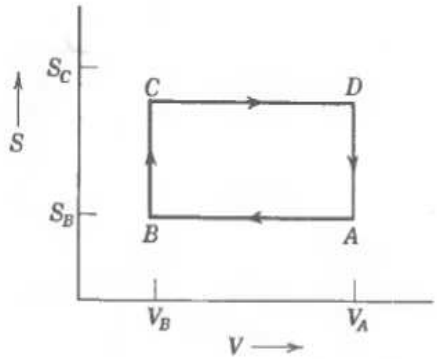


Figura 4.9: *O ciclo de Otto*

Em uma máquina a gasolina real o fluido operante reage quimicamente (“queima") durante o processo ($B \rightarrow C$); de modo que seu número de moles muda – um efeito não representado no ciclo de Otto. Além do mais a compressão adiabática inicial não é quase-estática e portanto é certamente não isentrópico. Contudo o ciclo de Otto padrão a ar idealizado fornece uma perspectiva grosseira para a análise de máquina a gasolina.

Em contraste ao ciclo de Carnot, a absorção de calor no passo ($B \rightarrow C$) do ciclo de Otto idealizado não ocorre a temperatura constante. Portanto, a eficiência da máquina ideal é diferente para cada passo infinitesimal, e a eficiência global do ciclo deve ser calculado por integração da eficiência Carnot sobre a variação de temperatura. Segue que a eficiência do ciclo de Otto depende das propriedades particulares do fluido operante. É deixado para o leitor corroborar que para um gás ideal com capacidade vcalorífica independente da temperatura, a eficiência do ciclo de Otto é

$$\varepsilon_{Otto} = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\frac{c_P - c_v}{c_v}} . \tag{4.34}$$

A razão V_A/V_B é chamado a taxa de compressão da máquina.

O ciclo Brayton ou Joule consiste de dois passos isentrópicos e dois isobáricos. está mostrado no diagrama $P - S$ na fig. (4.10).

Em uma “working engine air"(e combustível) é comprimido adiabaticamente ($A \rightarrow B$), aquecido pela queima de combustível a pressão constante ($B \rightarrow C$), expandido ($C \rightarrow D$), e rejeitado para a atmosfera. O processo ($D \rightarrow A$)

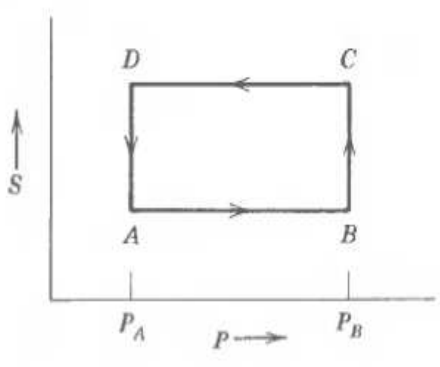


Figura 4.10: *O ciclo de Brayton ou Joule*

ocorre fora da máquina, e uma rápido jato de ar é lançado para repetir o ciclo. Se o gás operante é um gás ideal, com capacidade calorífica independente da temperatura, a eficiência de um ciclo de Brayton é

$$\varepsilon_e = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{(c_P - c_v}{c_P}} . \tag{4.35}$$

O *ciclo diesel padrão a ar* consiste de dois processos isentrópicos, alternando com passos isocórico e isobárico. O ciclo é representado na fig. (4.11).

Após a compressão da mistura de ar e combustível ($A \rightarrow B$), a queima do combustível ocorre a pressão constante ($B \rightarrow C$). O gás é adiabaticamente expandido ($C \rightarrow D$) e então resfriado a volume constante ($D \rightarrow A$).

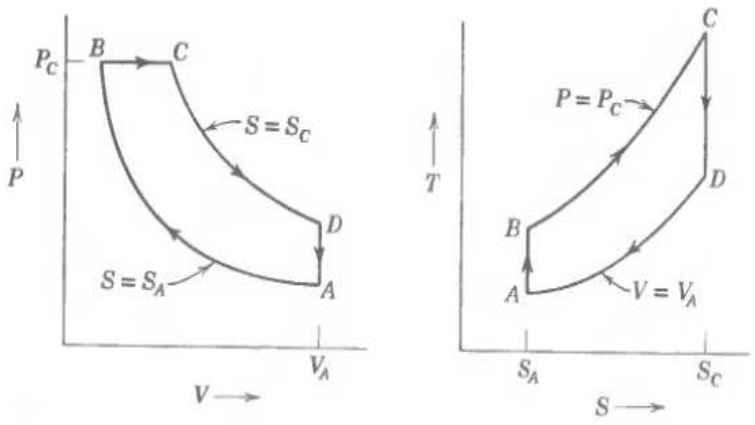


Figura 4.11: *O ciclo diesel padrão ar*

PROBLEMAS

4.10-1. Supondo que o gás operante é um gás ideal monoatômico, desenhe um diagrama $T - S$ para o ciclo de Otto.

4.10-2. Supondo que o gás operante é um gás ideal simples (com capacidade calorífica independente da temperatura), mostre que a eficiência da máquina do ciclo de Otto é dado pela equação (4.30).

4.10-3. Supondo que o gás operante é um gás ideal simples (com capacidade calorífica independente da temperatura), mostre que a eficiência da máquina do ciclo Brayton é dado pela equação (4.31).

4.10-4. Supondo que o gás operante é um gás ideal monoatômico, desenhe o diagrama $T - S$ do ciclo de Brayton.

4.10-5. Supondo que o gás operante é um gás ideal monoatômico, desenhe o diagrama $T - S$ do ciclo diesel padrão a ar.

Capítulo 5

FORMULAÇÕES ALTERNATIVAS E TRANFORMADAS DE LEGENDRE

5.1 O princípio de energia mínima

Nos capítulos anteriores inferimos algumas das consequências mais evidentes e imediatas do princípio de entropia máxima. consequências adicionais levarão a um amplo intervalo de outros resultados úteis e fundamentais. Mas para facilitar estes desenvolvimentos é útil agora reconsiderar os aspectos formais da teoria e observar que os mesmos conteúdos podem ser reformulados em várias formas matemáticas equivalentes. Cada uma destas formulações alternativas é particularmente conveniente em tipos de partículares de problemas, e a arte do cálculo termodinâmico está grandemente na seleção da formulação teórica particular que mais incisivamente ajusta-se ao problema dado. Na formulação termodinâmica apropriada os problemas tendem a ser notavelmente complicados em um formalismo inadequado!

Múltiplas formulações equivalentes também aparecem na mecânica – formalismos newtoneano, lagrangeano e hamiltoneano são tautologicamente equivalentes. Novamente certos problemas são muito mais tratàveis em um formalismo lagrangeano do que em um formalismo newtoneano, e vice-versa. Mas a diferença em conveniência de diferentes formalismos é muito maior na termodinâmica. é por esta razão que a teoria geral das transformações entre representações equivalentes foi aqui incorporada como um aspecto fundamental da teoria termo-estatística.

De fato, já consideramos duas representações equivalentes – a representação da energia e a representação da entropia. Mas o princípio básico de extremo foi formulado apenas na representação da entropia. Se estas duas representações desempenham papéis paralelos na teoria devemos encontrar um princípio de extremo na representação da energia, análogo ao pprincípio de máximo para a entropia. Existe, de fato, tal princípio de extremo; o princípio de máxima entropia é equivalente a, e pode ser trocado por, um princípio de energia mínima. Embora o princípio de máxima entropia caracterize o estado de equilíbrio como sendo o de máxima entropia para a energia total dada, o princípio de energia mínima caracteriza o estado de quilíbrio como sendo o de mínima energia para a entropia total dada.

A figura(5.1) mostra uma seção do espaço termodinâmico de configurações para um sistema composto, como

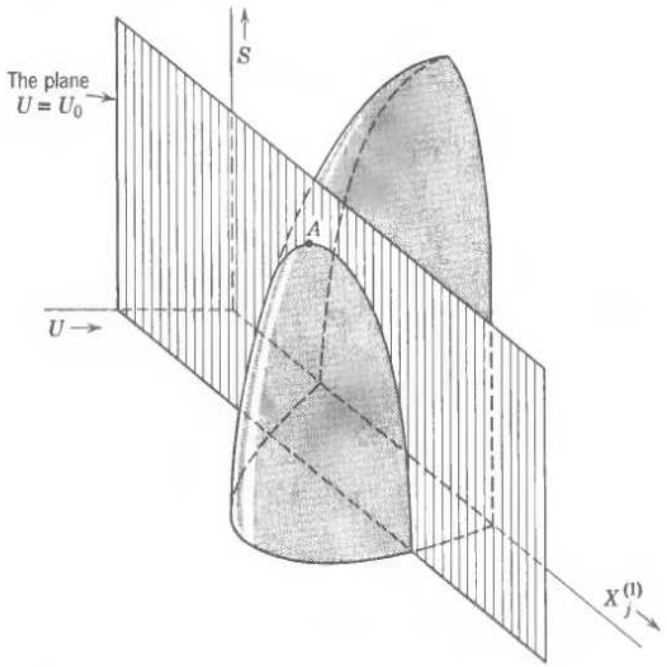


Figura 5.1: *O estado de equilíbrio A como um ponto de máximo de S para U constante*

discutido na seção (4.1). Os eixos rotulados por S e U correspondem às entropias e energias totais do sistema composto, e o eixo rotulado $X_j^{(1)}$ corresponde a um parâmetro particular do primeiro subsistema. Outros eixos, não mostrados explicitamente na figura, são $U^{(1)}$, X_j, e outros pares $X_j^{(1)}$, $X_j^{(2)}$.

A energia total do sistema composto é uma constante determinada pela condição de siolamento. A representação geométrica desta relação de fechamento é a exigência que o estado do sistema esteja sobre o plano $U = U_0$ na fig. (5.1). A equação fundamental do sistema é representada pela superfície mostrada, e o ponto representativo do sistema portanto deve estar sobre a curva de interseção do plano e a superfície. Se o parâmetro $X_j^{(1)}$ está sem vínculos, o estado de equilíbrio é o estado particular que maximiza a entropia ao longo da curva permitida; o estado rotulado A na figura (5.1).

A representação alternativa do estado de equilíbrio A como um estado de máxima energia para a entropia é ilustrado na figura (5.2).

Através do ponto de equilíbrio A é passado o plano $S = S_0$, que determina a curva de interseção com a superfície fundamental. Esta curva consiste de uma família de estados de entropia constante, e *o estado de equilíbrio A é o estado que minimiza a energia ao longo desta curva*.

A equivaência entre os princípios de máximo da entropia e de mínimo da energia claramente depende do fato que a forma geométrica da superfície fundamental é em geral como mostrado nas figuras (5.1) e (5.2). Como discutido na seção (4.1), a forma da superfície mostrada nas figuras é determinada pelos postulados que afirmam que $\partial S/\partial U > 0$ e que U é uma função unívoca contínua de S; estes postulados analíticos desta forma são as condições subjacentes para a equivalência dos dois princípios.

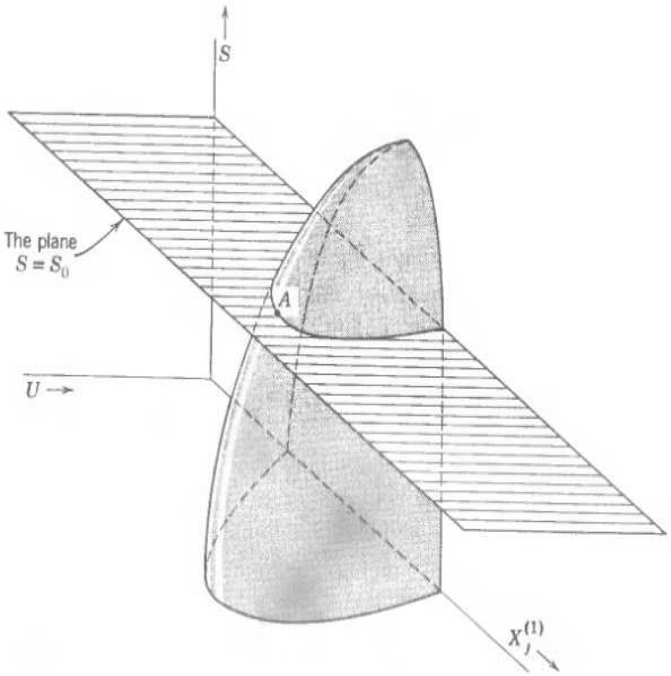


Figura 5.2: *O estado de equilíbrio A como um ponto de mínimo de U para S constante*

Para recapitular, tornamos plausível, embora não tenhamos provado ainda, que os dois postulados seguintes são equivalentes:

princípio de máxima entropia: O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno sem vínculos é tal que maximiza a entropia para o valor dado da energia interna total.

princípio de mínima energia: O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno sem vínculo é tal que minimiza a energia para o valor dado da entropia total.

A prova da equivalência dos dois critérios de máximos pode ser formulado ou como um *argumento físico* ou como um *exercício matemático*. Voltaremos primeiro ao argumento físico, para demonstrar que se a energia não fosse mínima a entropia não seria máxima no equilíbrio e vice-versa.

Suponha, então, que o sistema esteja em equilíbrio mas que a energia não tem o seu *menor* valor possível consistente com a entropia dada. poderíamos então retirar energia do sistema (na forma de trabalho) mantendo a entropia constante, e poderíamos em seguida retornar esta energia para o sistema na forma de calor. A entropia do sistema aumentaria ($\delta Q = TdS$), e o sistema seria restaurado a sua energia original mas com uma entropia aumentada. Isto é inconsistente com o princípio que o estado de equilíbrio inicial é o estado de entropia máxima! daí somos forçados a concluir que o estado de equilíbrio original deve ter mínimo de energia consistente com a entropia prescrita.

O argumento inverso, que o mínimo de energia implica o máximo da entropia é similarmente contruída (ver problema 5.1.1).

Em uma demonstração mais formal suponhamos o princípio de entropia máxima

$$(\frac{\partial S}{\partial X})_U = 0 \quad \text{e} \quad (\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}) < 0 \tag{5.1}$$

onde, por clareza, escrevemos X para $X_j^{(1)}$, e onde está implicito que todos os os outros X são mantidos constantes. Também, por clareza, temporariamente denotaremos a primeira derivada $(\partial U/\partial X)_S$ por P. então (pela equação (A.22) do apêndice A)

$$P = (\frac{\partial U}{\partial X})_S = -\frac{(\frac{\partial S}{\partial X})_U}{(\frac{\partial S}{\partial U})_X} = -T(\frac{\partial S}{\partial X})_U = 0 \tag{5.2}$$

Concluimos que U tem um extremo. Para classificar este extremo como um máximo, um mínimo, ou um ponto de inflexão devemos estudar o sinal da segunda derivada $(\partial^2 U/\partial X^2)_S \equiv (\partial P/\partial X)_S$. Mas, considerando P como uma função de U e X teremos

$$\begin{aligned}
(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2})_S &= (\frac{\partial P}{\partial X})_S = (\frac{\partial P}{\partial U})_X (\frac{\partial U}{\partial X})_S + (\frac{\partial P}{\partial X)_U} = (\frac{\partial P}{\partial U})_X P + (\frac{\partial P}{\partial X})_U && (5.3)\\
&= (\frac{\partial P}{\partial X})_U \quad \text{em} \quad P = 0 && (5.4)\\
&= \frac{\partial}{\partial X}[\frac{(\frac{\partial S}{\partial X})_U}{(\frac{\partial S}{\partial U})_X}] && (5.5)\\
&= -\frac{(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2})}{(\frac{\partial S}{\partial U})} + (\frac{\partial S}{\partial X})\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U}}{\frac{\partial S}{\partial U}^2} && (5.6)\\
&= -T\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} > 0 \qquad \text{em} \qquad \frac{\partial S}{\partial X} = 0 && (5.7)
\end{aligned}$$

de modo que U é mínima. O argumento inverso é idêntico na forma.

Como já indicado, o fato que precisamente a mesma situação é descrita por dois critérios de extremo é análogo ao problema isoperimétrico da geometria. Assim um circulo pode ser caracterizado ou como a figura bidimensional de área máxima para um dado perímetro ou, alternativamente, como a figura bidimensional de perímetro mínimo para uma dada área.

Os dois critérios de extremo alternativos que carac terizam um circulo são completamente equivalentes, e cada aplica-se a todo circulo. Entretanto, eles sugerem dois modos diferentes de gerar um circulo. Podemos manter sua área constante e permitir que sua curva limite contraia-se como se ela fosse um elástico. Portanto geramos um circulo como a figura de menor perímetro para a área dada. Alternativamente, podemos manter o perímetro de um dado quadrado constante e permitir que a área aumente, daí obtendo um circulo (diferente), como a figura de máxima área para o perímetro dado. Contudo, após cada destes circulos serem obtidos cada satifaz ambas as condições de extremo para seus valores finais de área e perímetro.

A situação física pertinente ao sistema termodinâmico é muito semelhante à situação geométrica descrita. Novamente, qualquer estado de equilíbrio pode ser caracterizado ou como um estado de máxima entropia para a energia dada ou como um estado de mínima energia para a entropia dada. Mas estes dois critérios, contudo, sugerem dois modos diferentes de atingir o equilíbrio. Como uma ilustração específica destas duas abordagens ao equilíbrio,

considere um pistão originalmente fixado em algum ponto em um cilindro fechado. Estamos interessados em levar o sistema para o equilíbrio sem o vínculo sobre a posição do pistão. Podemos simplesmente remover o vínculo e permitir que o equilíbrio se estabeleça espontaneamente; a entropia aumenta e a energia é mantida constante pela condição de isolamento. Este é o processo sugerido pelo princípio de máxima entropia. Alternativamente, podemos permitir que o pistão mova-se muito lentamente, reversivelmente realizando trabalho sobre um agente externo até que ele tenha se moovido para a posição que equilibra a pressão sobre os dois lados. Durante este processo energia é retirada do sistema, mas sua entropia permanece constante (o processo é reversível e nemhum calor flui). Este é o processo sugerido pelo princípio de mínima energia. O fato vital que desejamos frisar, contudo, é que independente de se o equilíbrio é atingido por quaisquer dos dois processos, o estado de equilíbrio final em cada caso satisfaz ambas as condições de extremo.

Finalmente, ilustremos o princípio de mínima energia usando-o em vez do princípio de máxima entropia para resolver o problema de equilíbrio térmico, como tratado na seção (2.4). Consideremos um sistema composto isolado com uma parede interna que é rígida, impermeável, e diatérmica. Calor flui livremente entre os dois subsistemas, e desejamos determinar o estado de equilíbrio final. A equação fundamental na representação da energ ia é

$$U = U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) + U^{(2)}(S^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \tag{5.8}$$

Todos os parâmetros, volumes e números de moles, são constantes e conhecidos. As variáveis que devem ser calculadas são $S^{(1)}$ e $S^{(2)}$. Agora, a despeito do fato que o sistema esteja realmente isolado e que a energia total é fixa, o estado de equilíbrio pode ser caracterizado como o estado que minimizaria a energia se mudanças na energia fossem permitidas. A mudança virtual na energia total associada com o fluxo virtual de calor nos dois sistemas é

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} \tag{5.9}$$

A condição de mínima energia assegura que $dU = 0$, sujeita à condição de entropia total fixa:

$$S^{(1)} + S^{(2)} = \text{constante} \tag{5.10}$$

daí

$$dU = (T^{(1)} - T^{(2)})dS^{(1)} = 0 \tag{5.11}$$

e concluimos que

$$T^{(1)} = T^{(2)} \tag{5.12}$$

O princípio de energia mínima nos dornece assim a mesma condição de equilíbrio térmico como encontrado anteriormente usando o princípio de entropia máxima.

A equação (5.12) é uma em $S^{(1)}$ e $S^{(2)}$. A segunda equação é mais convenientemente considerada que a equação (5.8), na qual a energia total U é conhecida e que consequentemente envolve apenas as duas quantidades desconhecidas $S^{(1)}$ e $S^{(2)}$. As equações (5.8) e (5.12), em princípio permitem uma solução completamente explícita do problema.

Em uma forma precisamente análoga à condição de equilíbrio para um sistema composto isolado com uma parede adiabática interna móvel é encontrada ser a igualdade da pressão. Esta conclusão é direta na representação da energia mas, como observado no último paràgrafo da seção (2.7), é relativamente delicado na representação da entropia.

PROBLEMAS

5.1-1. Formule uma prova na qual o princípio de mínimo da energia implica o princípio de máximo da entropia – o "argumento inverso" referido após a equação (5.7). Isto é, mostre que se a entropia não fosse máxima a energia constante então a energia não poderia ser mínima a entropia constante.

*Sugestão:*Primeiro mostre que o aumento permitido na entropia do sistema pode ser explorada para extrair calor de uma fonte reversível de calor (inicialmente à mesma temperatura do sistema) e depositá-lo em uma fonte reversível de trabalho. A fonte reversível de calor é portanto resfriada. Continue o argumento.

5.1-2. Um pistão adiabático, impermeável e fixo separa um cilindro em duas câmaras de volumes $V_0/4$ e $3V_0/4$. Cada câmara contém 1 mol de um gás ideal monoatômico. As temperaturas são T_s e T_l, os sobrescritos s e l referem-se ãs câmaras pequena e grande, respectivamente.

a) O pistão é tornado termicamente condutor e móvel, e o sistema relaxa para um novo estado de equilíbrio, *maximizando sua entropia enquanto conserva sua energia total*. Determine este novo estado de equilíbrio.

b)Considere uma pequena mudança virtual na energia do sistema, mantendo a entropia no valor atingido no ítem (a). Para executar isto fisicamente podemos restaurar o vínculo adiabático e deslocar quase-estaticamente o pistão impondo uma força externa. Mostre que a fonte externa desta força deve realizar trabalho sobre o sistema a fim de deslocar o pistão em uma outra direção. Portanto *o estado atingido na parte (a) é um estado de mínima energia a entropia constante.*

c) Reconsidere o estado inicial e especifique como equilíbrio pode ser estabelecido pelo descréscimo da energia a entropia constante. Determine este estado de equilíbrio.

d) Descreva uma operação que demonstre que o estado de equilíbrio atingido em (c) é um estado de máxima entropia a energia constante.

5.2 Transformações de Legendre

Em ambas as representações da energia e entropia os parâmetros extensivos desempenham o papel de variáveis matematicamente independentes, enquanto os parâmetros intensivos aparecem como conceitos derivados. Esta situação está indo em sentido contrário as situações práticas ditadas pela conveniência no laboratório. O experimental, com frequência, determina que os parâmetros intensivos são os mais facilmente medidos e controlados e portanto é mais agradàvel pensar nos parâmetros intensivos como quantidades operacionalmente derivadas. A instância extrema

desta situação é dada pelas variáveis conjugadas temperatura e entropia. Nenhum instrumento prático existe para a medida e o controle da entropia, enquanto termômetros e termostatos, para a medida e controle da temperatura da temperatura, são comuns em experimentos de laboratório. A questão, portanto, surge como a possibilidade de recolocar o formalismo matemático de tal modo que os parâmetros intensivos substituam os parâmetros extensivos como variaàveis matematicamente independentes. nós veremos que tal reformulação é, de fato, possível e que ela leva à várias outras representações termodinâmicas.

É, talvés, supérfluo neste ponto frisar novamente que a termodinâmica é logicamente completa e auto-contida dentro ou da representação da entropia ou da representação da energia e que a introdução das representações transformadas é um assunto puramente de conveniência. Esta é, admitidamente, uma conveniência sem a qual a termodinâmica seria quase desajeitadamente pouco útil, mas em princípio, é ainda um luxo em vez de uma necessidade lógica.

Os aspectos puramente formais do problema são como segue: é dado uma equação (a relação fundamental) da forma

$$Y = Y(X_0, X_1, X_2, \cdots, X_t) \tag{5.13}$$

e deseja-se determinar um método por meio do qual as derivadas

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k} \tag{5.14}$$

possam ser consideradas como variáveis independentes sem sacrificar quaisquer dos conteúdos informacionais da relação fundamental dada (5.13). Este problema formal tem sua contrapartida na geometria e em vários outros campos da física. A solução do problema, empregando as técnicas matemáticas de transformações de Legendre, é mais intuitiva quando dado sua interpretação geométrica; é esta interpretação geométrica que desenvolveremos nesta seção.

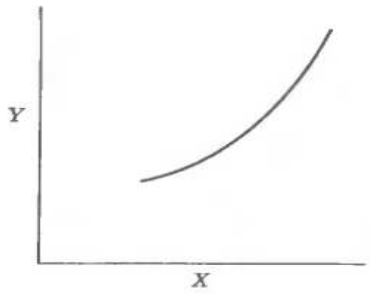


Figura 5.3: *Curva genérica* $Y - X$

Por simplicidade, primeiro consideremos o caso matemático para o qual a relação fundamental é uma função uma única variável independente X.

$$Y = Y(X) \tag{5.15}$$

Geometricamente, a relação fundamental é representada por uma curva em um espaço (figura (5.3)) com coordenadas cartesianas X e Y, e a derivada

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k} \tag{5.16}$$

é a inclinação desta curva. Agora, se desejarmos considerar P como uma variável independente em lugar de X, nosso primeiro impulso pode ser simplesmente eliminar X entre as equações (5.15) e (5.16), portanto obtendo Y como uma função de P

$$Y = Y(P) \tag{5.17}$$

Um momento de reflexão indica, contudo, que sacrificaríamos algum conteúdo matemático da relação fundamental dada (5.15) pois, do ponto de vista geométrico, é claro que o conhecimento de Y como uma função da inclinação dY/DX não nos permitiria reconstruir a curva $Y = Y(X)$. De fato, cada das curvas apresentadas na figura (5.4) corresponde igualmente bem à relação $Y = Y(P)$. Do ponto de vista analítico a relação $Y = Y(P)$ é uma equação diferencial de primeira ordem, e sua integração fornece $Y = Y(X)$ a menos de uma constante de integração arbitrária. Portanto vemos que a aceitação de $Y = Y(P)$ como uma equação básica em lugar de $Y = Y(X)$ envolveria o sacrifício de alguma informação originalmente contida na relação fundamental. A despeito do desejo de ter P como uma variável matematicamente independente, este sacrifício do conteúdo informacional do formalismo seria completamente inaceitável.

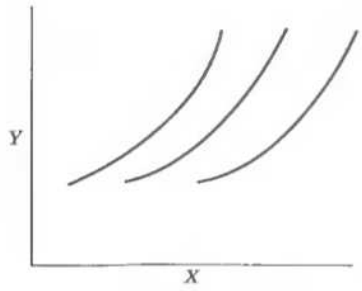


Figura 5.4: *Várias curvas genéricas* $Y - X$

A solução prática para o problema é dada pela dualidade entre o ponto geométrico convencional e a linha geométrica de Pluecker. O conceito essencial na linha geométrica é que uma dada curva pode ser representada igualmente bem ou (a) como o envelope de uma família de linhas tangentes (fig. (5.5)), ou (b) como o local dos pontos satisfazendo a relação $Y = Y(X)$.

Exatamente como todo ponto no planoé descrito por dois números X e Y, assim toda linha reta no plano pode ser descrita por dois números P e ψ, onde P é a inclinação da linha reta e ψ é sua interseção ao longo do eixo Y. então exatamente como a relação $Y = Y(X)$ seleciona um subconjunto de todos os pontos possíveis (X, Y), a relação $\psi = \psi(P)$ seleciona um subconjunto de todas as linhas possíveis (P, ψ). O conhecimento da interseção, ψ, das linhas tangentes como uma função das inclinações P permite-nos construir a família de linhas tangentes e daí as curvas para as quais elas são o envelope. Assim a relação

$$\psi = \psi(P) \tag{5.18}$$

é completamente equivalente à relação fundamental $Y = Y(X)$. Nesta relação a variável independente é P, de modo que a equação (5.18) fornece uma solução completa e satisfatória para o problema. Como a relação $\psi = \psi(P)$ é

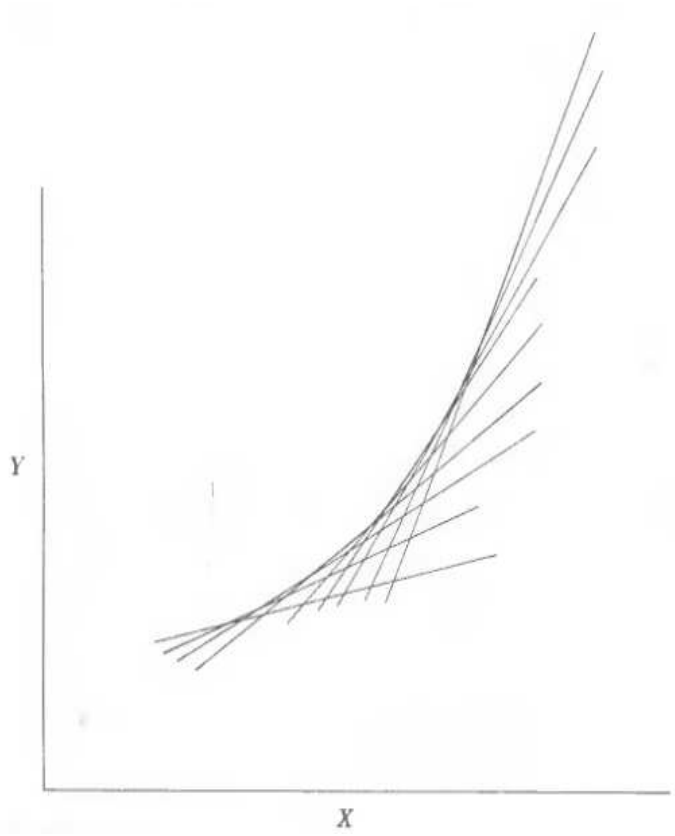


Figura 5.5: *Envoltória das curvas tangentes à curva* $Y(X)$

matematicamente equivalente a relação $Y = Y(X)$, ela pode também ser considerada uma relação fundamental; $Y = Y(X)$ é uma relação fundamental na "representação-Y"; enquanto $\psi = \psi(P)$ é uma relação fundamental na "representação-ψ".

O leitor é convidado neste ponto realmente a traçar um número razoável de linhas retas, de várias inclinações P e de vários pontos de interseções com Y, $\psi = -P^2$. A relação $\psi = -P^2$, portanto é vista como caracterizando uma parábola (que é mais convencionalmente descrita como $Y = \frac{1}{4}X^2$). Na representação ψ a equação fundamental da parábola é $\psi = -P^2$, enquanto na representação-Y a equação fundamental desta mesma parábola é $Y = \frac{1}{4}X^2$,

A questão agora que aparce é como podemos calcular a relação $\psi = \psi(P)$ se é dado a relação $Y = Y(P)$. A equação matemática apropriada é conhecida como uma transformação de Legendre. Considere uma linha tangente que passa Através do ponto (X, Y) e possui uma inclinação P. Se a intersecção é ψ, temos (veja a fig. (5.6))

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \tag{5.19}$$

ou

$$\psi = Y - PX \tag{5.20}$$

Agora suponha que seja dado a equação

$$Y = Y(X) \tag{5.21}$$

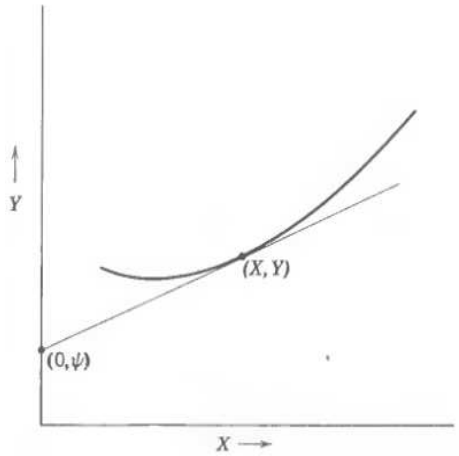


Figura 5.6: *Curva genérica $Y(X)$ ilustrando a determinação da transformada de Legendre*

e por diferenciação determinamos

$$P = P(X) \tag{5.22}$$

então pela eliminação[1] de X e Y entre as equações (5.20), 5.21) e (5.22) obteremos a relação desejada entre ψ e P. A identidade básica da transformação de Legendre é a equação. A identidade básica da transformação de Legendre é a equação (5.20), e esta equação pode ser considerada como definição analítica da função ψ. A função ψ é referida como a transformada de Legendre de Y.

O problema inverso consiste em recuperar a relação $Y = Y(X)$ se a relação $\psi = psi(P)$ é dada. Veremos aqui que a relação entre (X, Y) e (P, ψ) é simétrica com sua inversa, exceto oir um sinal na equação da transformada de Legendre. Tomando o diferencial da equação (5.20) e relembrando que $dY = PdX$, determinamos que

$$\begin{aligned} d\psi &= dY - PdX - XdP \\ &= -XdP \end{aligned} \tag{5.23}$$

ou

$$X = -\frac{d\psi}{dP} \tag{5.24}$$

Se as duas variáveis ψ e P forem eliminadas[2] da equação dada $\psi = \psi(P)$ e das equações (5.24) e (5.20), nós recuperamos a relação $Y = Y(x)$. A simetria entre a transformação de Legendre e sua inversa é indicada pela seguinte comparação esquemàtica:

$Y = Y(X)$	$\psi = \psi(P)$
$P = \frac{dY}{dX}$	$-X = \frac{d\psi}{dP}$
$\psi = -PX + Y$	$Y = XP + \psi$
Eliminando X e Y resulta	Eliminando P e ψ resulta
$\psi = \psi(P)$	$Y = Y(X)$

[1]Esta eliminação é possível se P é independente de X; isto é, se $d^2Y/dX^2 \neq 0$. Na aplicação termodinâmica este critério torna-se idêntico ao critério de estabilidade. O critério falha apenas nos "pontos críticos", que serão discutidos em detalhe no capítulo 10.

[2]A condição que isto seja possível É que $d^2\psi/dP^2 \neq 0$, que na aplicação termodinâmica, será garantido pela estabilidade do sistema sob consideração

A generalização da transformada de Legendre para funções de mais de uma variável independente é simples e direta. Em três dimensões Y é uma função de $)$ e X_1, e a equação fundamental representa uma superfície. Esta superfície pode ser considerada como os locais de pontos satisfazendo a equação fundamental $Y = Y(X_0, X_1)$, ou podem ser considerados como o envelope de planos tangentes. Um plano pode ser caracterizado por sua intersecção ψ sobre o eixo X e pelas inclinações P_0 e P_1 de seus traços sobre todos os palnos possíveis do subconjunto descrito por $\psi = \psi(P_0, P_1)$.

Em geral a relação fundamental dada

$$Y = Y(X_0, X_1, \cdots, X_t) \tag{5.25}$$

representa a hipersuperfície em um espaço $(t + 2)$–dimensional com coordenadas cartesianas $Y, X_0, X_1, \cdots, X_t$. A derivada

$$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} \tag{5.26}$$

é a inclinação parcial desta hipersuperfície. A hipersuperfície pode ser igualmente bem representada como os locais de pontos satisfazendo a equação (5.25) ou como o envelope dos hiperplanos tangentes. A família de hiperplanos tangentes podem ser caracterizados dando a intersecção de um hiperplano, ψ, como uma função das inclinações $P_0, P_1, \cdots, P_k$. então

$$\psi = Y - \sum_k P_k X_k \tag{5.27}$$

Tomando a difrenecial desta equação, determinamos

$$d\psi = -\sum_k X_k dP_k \tag{5.28}$$

e então

$$-X_k = \frac{\partial \psi}{\partial P_k} \tag{5.29}$$

Uma transformação de Legendre é efetuada eliminando Y e os X_k de $Y = Y(X_0, X_1, \cdots, X_t)$, o conjunto da equações (5.26), e a equação (5.27).

Finalmente, uma transformada de Legendre pode ser feita apenas em algum sub-espaço $(n + 2)$–dimensional do espaço total $(t + 2)$–dimensional da relação $Y = Y(X_0, X_1, \cdots, X_t)$. Naturalmente, o subespaço deve conter a coordenada Y mas pode envolver qualquer escolha das $n + 1$ coordenadas do conjunto $X_0, X_1, \cdots, X_t$. Por conveniência de notação, ordenamos as coordenadas de modo que a transformada de Legendre seja executada no subespaço das primeiras $n + 1$ coordenadas (e de Y); as coordenadas $X_{n+1}, X_{n+2}, \cdots, X_t$ sào deixadas sem transformação. Tais transformações parciais de Legendre são efetuadas meramente considerando as variaàveis $X_{n+1}, X_{n+2}, \cdots, X_t$ como constantes na transformação. A transformada de Legendre resultante deve ser denotada por alguma notação explícita que indique quais das variáveis independentes participaram na transformação. nós empregaremos a notação $Y[P_0, P_1, \cdots, P_n]$ para denotar a função obtida fazendo a transformada de Legendre com respeito a $X_0, X_1, \cdots, X_n$ sobre a função $Y(X_0, X_1, \cdots, X_t)$. Assim $Y[P_0, P_1, \cdots, P_n]$ é uma função das variaàveis

independentes $P_0, P_1, \cdots, P_n, X_{n+1}, \cdots, X_t$. As várias relações envolvidas em uma transformação parcial de Legendre e suas inversas estão indicadas na tabela abaixo.

$Y = Y(X_0, X_1, \cdots, X_t)$	$Y[P_0, P_1, \cdots, P_n] =$ função de $P_0, P_1, \cdots, P_n, X_{n+1}, \cdots, X_t$ (5.30)
$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k}$	$-X_k = \frac{\partial Y[Y_0, \cdots, P_n]}{\partial P_k} \quad k \leq n$ (5.31) $P_k = \frac{\partial Y[Y_0, \cdots, P_n]}{\partial X_k} \quad k < n$
A diferenciação parcial denota constância de todas as variáveis naturais de Y diferentes de X_k (isto é, de todos os X_j com $j \neq k$	A diferenciação parcial denota constância de todas as variáveis naturais de $Y(P_0, \cdots, P_n)$ diferentes daquelas com resepeito às quais a diferenciação está sendo executada.
$dY = \sum_0^t P_k dX_k$	$dY[P_0, \cdots, P_n] = -\sum_0^n X_k dP_k + \sum_{n+1}^t P_k dX_k$ (5.32)
$Y[P_0, \cdots, P_n] = Y - \sum_0^n P_k X_k$	$Y = Y[P_0, \cdots, P_n] + \sum_0^n X_k P_k$ (5.33)
Eliminando Y e $X_0, X_1, \cdots, X_n$ das equações (5.30), (5.33), e as primeiras $n+1$ equações de (5.31) resulta na relação fundamental transformada.	Eliminando $Y[P_0, \cdots, P_n]$ e $P_0, P_1, \cdots, P_n$ das equações (5.30), (5.33), e as primeiras $n+1$ equações de (5.31) resulta na relação fundamental transformada.

Nesta seção separamos os aspectos matemáticos das transformações de Legendre das aplicações físicas. Antes prosseguir com as aplicações termodinâmicas nas seções seguintes deste capítulo, pode ser de interesse indicar muito brevemente a aplicação do formalismo à mecânica Lagrangeana e Hamiltoneana, que talvez possa ser um campo mais familiar da física do que a termodinâmica. O princípio Lagrangeano garante que uma função, a Lagrangeana, caracteriza completamente a dinâmica de um sistema mecânico. A Lagrangeana é uma função de $2r$ variáveis, r das quais são *coordenadas generalizadas* e r das quais são *velocidades generalizadas*. Assim a equação

$$L = L(v_1, v_2, \cdots, v_r, q_1, q_2, \cdots, q_r) \qquad (5.34)$$

desempenha o papel de uma relação fundamental. Os *momentos generalizados* são definidos como derivadas da função Lagrangeana

$$P_k \equiv \frac{\partial L}{\partial v_k} \qquad (5.35)$$

Se deseja-se trocar as velocidades pelos momentos como variáveis independentes, devemos executar uma transformação de Legendre parcial com respeito às velocidades. Portanto introduzimos uma nova função, chamada a Hamiltoneana, definida por[3]

$$(-H) = L - \sum_1^r P_k v_k \qquad (5.36)$$

[3]Em nosso uso a transformada de Legendre da Lagrangeano é o *negativo* do Hamiltoneano. Realmente, a convenção matematicamente aceita concorda com o uso na mecânica, e a função $-\psi$ seria chamada a transformada de Legendre de Y.

Um formalismo dinâmico completo pode então ser baseado sobre a nova relação fundamental

$$H + H(P_1, P_2, \cdots, P_r, q_1, q_2, \cdots, q_r) \qquad (5.37)$$

Além do mais, pela equação (5.31) a derivada de H com respeito à P_k é a velocidade v_k, que é uma das equações dinâmicas Hamiltoneanas. Assim, se uma equação da forma (5.34) é considerada como uma equação fundamental dinâmica na representação Lagrangeana, a equação Hamiltoneana (5.37) é a equação fundamental equivalente expressa na representação Hamiltoneana.

PROBLEMAS

5.2-1. A equação $y = x^2/10$ descreve a parábola.

a) Determine a equação desta parábola na "representação da geometria de linha"$\psi = \psi(P)$.

b) Sobre uma folha de papel milimetrado (cobrindo o intervalo aproximado de $x \simeq -15$ a $x \simeq +15$ e de $y \simeq -25$ a $x \simeq +25$) desenhe linhas retas com inclinações $P = 0, \pm 0.5, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ e que intercepte ψ satisfazendo a relação $\psi = \psi(P)$ como encontrado na parte (a). (Desenhando cada linha reta facilita calcular sua intersecção sobre o eixo$-x$ e sobre o eixo$-y$.)

5.2-2. Seja $y = Ae^{Bx}$.

a) Dtermine $\psi(P)$.

b) Calcle a a transformada de Legendre inversa de $\psi(P)$ e confirme que este resultado é $y(x)$.

c) Tomando $A = 2$ e $B = 0.5$, desenhe uma família de linhas tangentes de acordo com o resultado encontrado em (a), e verifique que a curva tangente vai Através dos pontos esperados em $x = 0$, 1, e 2.

5.3 Potenciais termodinâmicos

A aplicação do formalismo precedente à termodinâmica é auto-evidente. A relação fundamental $Y = Y(X_0, X_1, \cdots)$ pode ser interpretado como a relação fundamental na linguagem da energia $U = U(S, X_1, X_2, \cdots, X_t)$ ou $U(S, V, N_1, N_2, \cdots)$. As derivadas $P_0, P_1, \cdots$ correspondem aos parâmetros intensivos $T, -P, \mu_1, \mu_2, \cdots$. As funções de Legendre transformadas são chamados *potenciais termodinâmicos*, e agora especificamente definiremos várias das mais comuns delas. No capítulo 6 continuaremos a discussão destas funções derivando princípio de extremo para cada potencial, indicando o significado intuitivo de cada um, e discustindo seus papeis particulares na teoria da termodinâmica. Mas para o momento nos preocuparemos meramente com os aspectos formais das definições das várias funções particulares. O *potencial de Helmholtz* ou a *energia livre de Helmholtz*, é a transformada partial de Legendre de U que troca a entropia pela temperatura como a variável independente. O simbolo internacionalmente adotado para o potencial de Helmholtz é F. As variáveis naturais do potencial de Helmholtz são $T, V, N_1, N_2, \cdots$.

Isto é, a relação funcional $F = F(T, V, N_1, N_2, \cdots)$ constitue uma relação fundamental. Na notação sistemàtica introduzida na seção (5.2)

$$F \equiv U[T] \tag{5.38}$$

A relação completa entre a representação da energia e a representação de Helmholtz. está resumida na seguinte comparação esquemàtica:

$U = U(S, V, N_1, N_2, \cdots)$	$F = F(T, V, N_1, N_2, \cdots)$	(5.39)
$T = \partial U/\partial S$	$-S = \partial F/\partial T$	(5.40)
$F = U - TS$	$U = F + TS$	(5.41)
Eliminando U e S resulta	Eliminando F e T resulta	
$F = F(T, V, N_1, N_2, \cdots)$	$U = U(S, V, N_1, N_2, \cdots)$	

A diferencial completa DF é

$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \cdots \tag{5.42}$$

A *entalpia* é aquela transformada de Legendre parcial de U que troca o volume pela pressão como uma variável independente. Seguindo as recomendações das Uniões Internacionais de física e química IInternational Unions of Physics and of Chemistry). e em concordância com o uso quase universal, adotaremos o simbolo H para a entalpia. As variáveis naturais deste potencial são $S, P, N_1, N_2, \cdots$ e

$$H \equiv U[P] \qquad , \tag{5.43}$$

A representação esquemàtica das relações entre as representações energia e entalpia é como segue:

$U = U(S, V, N_1, N_2, \cdots)$	$H = H(S, P, N_1, N_2, \cdots)$	(5.44)
$-P = \partial U/\partial V$	$V = \partial H/\partial P$	(5.45)
$H = U + PV$	$U = H - PV$	(5.46)
Eliminando U e V resulta	Eliminando H e P resulta	
$H = H(S, P, N_1, N_2, \cdots)$	$U = U(S, V, N_1, N_2, \cdots)$	

Particular atenção é dispensada à troca dos sinais nas equações (5.45) e (5.46), resultando do fato que $-P$ é o parâmetro intensivo associado com V. O diferencial completo dH é

$$dH = TdS + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \cdots \tag{5.47}$$

A terceira das transformadas de Legendre comuns para a energia é o *potencial de Gibbs* ou energia livre de Gibbs. Este potencial é a transformada que simultaneamente troca a entropia pela temperatura e o volume pela pressão como variáveis independentes. A notação padrão é G, e as variáveis naturais são $T, P, N_1, N_2, \cdots$. Assim temos

$$G \equiv U[T, P] \qquad , \tag{5.48}$$

e

$U = U(S, V, N_1, N_2, \cdots)$	$G = G(T, P, N_1, N_2, \cdots)$	(5.49)
$T = \partial U/\partial S$	$-S = \partial G/\partial T$	(5.50)
$-P = \partial U/\partial V$	$V = \partial G/\partial P$	(5.51)
$G = U - TS + PV$	$U = G + TS - PV$	(5.52)
Eliminando U, S e V resulta	Eliminando G, T e P resulta	
$H = H(S, P, N_1, N_2, \cdots)$	$U = U(S, V, N_1, N_2, \cdots)$	

A diferencial completa dG é

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \cdots \tag{5.53}$$

Um potencial termodinâmico que aparece naturalmente em mecânica estatística é o grande potencial canônico, $U[T, \mu]$. Para este potencial temos

$U = U(S, V, N)$	$U[T, \mu] =$ função de T ,V e μ	(5.54)
$T = \partial U/\partial S$	$-S = \partial U[T, \mu]/\partial T$	(5.55)
$\mu = \partial U/\partial N$	$-N = \partial U[T, \mu]/\partial \mu$	(5.56)
$U[T, \mu] = U - TS - \mu N$	$U = U[T, \mu] + TS + \mu N$	(5.57)
Eliminando U, S e N resulta	Eliminando $U[T, \mu]$, T e μ resulta	
$U[T, \mu]$ como função de T,V e μ	$U = U(S, V, N)$	

e

$$dU[T, \mu] = -SdT - PdV - nd\mu \tag{5.58}$$

Outras possíveis transformações da energia para um sistema simples, que são usadas apenas com pouca frequência e que são consequentemente sem nomes, são $U[\mu_1]$, $U[P, \mu_1]$, $U[T, \mu_1, \mu_2]$, e assim por diante. A transformada de Legendre completa é $U[T, P, \mu_1, \mu_2, \cdots, \mu_r]$. O fato que $U(S, V, N_1, N_2, \cdots, N_t)$ é uma função homogênea de primeira ordem de seus argumentos leva esta última função a anular-se identicamente. Pois

$$U[T, P, \mu_1, \cdots, \mu_r] = U - TS + PV - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 - \cdots - \mu_r N_r \tag{5.59}$$

que, pela relação de Euler (3.6), é identicamente nula

$$U[T, P, \mu_1, \cdots, \mu_r] \equiv 0 \tag{5.60}$$

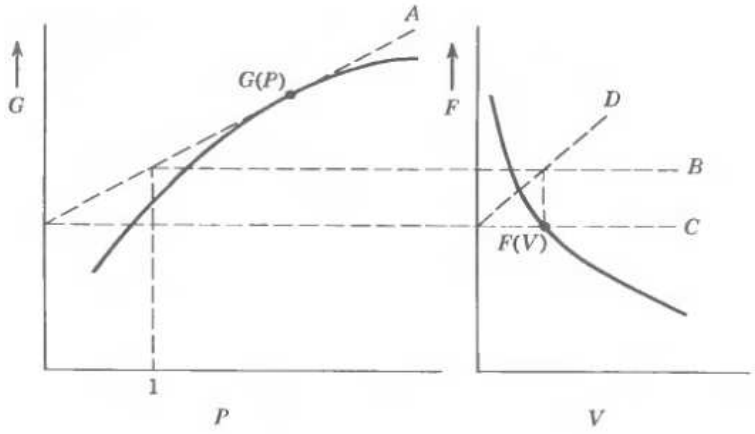
PROBLEMAS

5.3-1. Determine a equação fundamental de um gás ideal monoatômico na representação de Helmholtz, na representação da entalpia, e na representação de Gibbs. Considere a equação fundamental calculada na seção (3.4). Em cada caso determine as equações de estado por diferenciação da equação fundamental.

5.3-2. Determine a equação fundamental do fluido ideal de van der Waals (seção (3.5)) na representação de Helmholtz. Execute uma transformada de Legendre inversa sobre o potencial de Helmholtz e mostre que a equação fundamental na representação da energia é recuperada.

5.3-3. Dtermine a equação de radiação eletromagnética na representação de Helmholtz. Calcule as equações de estado “térmica"e “mecânica"e confirme que elas concordam com aquelas dadas na seção (3.6).

5.3-4. [4] Justifique a seguinte receita para obter um gráfico de $F(V)$ de um gráfico de $G(P)$ (as variáveis dependentes comuns T e N sendo notacionalmente suprimidas por conveniência).



(1) Em um valor escolhido de P desenhe a linha tangente A.

(2) Desenhe linhas horizontais B e C Através das interseções de A com $P = 1$ e $P = 0$.

(3) Desenhe a 45^o a linha D como mostrado e projete a interseção de B e D sobre a linha C para obter o ponto $F(V)$.

Sugest ao: Identifique a magnitude das duas distâncias verticais indicadas no diagrama G versus P, e também a separação vertical de linhas B e C.

Note que as unidades de F e V são determianadas pelas unidades escolhidas de G e P. Explique

Dado a construção análoga para no mínimo um outro par de potenciais.

Note que $G(P)$ é desenhada como uma função côncava (isto é, curvatura negativa) e mostre que isto é equivalente a afirmativa que $\kappa_T > 0$.

5.3-5. Da primeira equação fundamental aceitável no problema 1.10-1 calcule a equação fundamental na representação de Gibbs. Calcule $\alpha(T, P)$, $\kappa_T(T, P)$, e $c_P(T, P)$ diferenciando G.

5.3-6. Da segunda equação fundamental aceitável do problema 1.10-1 calcule a equação fundamental na representação da entalpia. Calcule $V(S, P, N)$ por diferenciação.

[4] Adaptado de H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions ans Critical Phenomena (Oxford University Press, 1971)

5.3-7 A entalpia de um sistema particular é

$$H = AS^2N^{-1}\ln(\frac{P}{P_0})$$

onde A é uma constante positiva. Calcule a capacidade calorífica molar a volume constante c_v como uma função de T e P.

5.3-8. No capítulo 15 é mostrado por um cálculo da mecânica estatística que a equação fundamental de um sistema de $\tilde{N}$ "átomos"cada dos quais pode existir em um estado atômico com energia ε_u ou em um estado atômico com energia ε_d (e em nenhum outro estado) é

$$F = -\tilde{N}k_BT\ln(e^{-\beta\varepsilon_u} + e^{-\beta\varepsilon_d})$$

aqui k_B é a constante de Boltzmann e $\beta = 1/k_BT$. Mostre que a equação fundamental deste sistema, na representação da entropia, é

$$S = NR\ln(\frac{1 + Y^{\varepsilon_d/\varepsilon_u}}{Y^Y})$$

onde

$$Y \equiv \frac{U - \tilde{N}\varepsilon_u}{\tilde{N}\varepsilon_d - U}$$

Sugestão: Introduza $\beta = (k_BT)^{-1}$, e mostre primeiro que $U = F + \beta\partial F/\partial\beta = \partial(\beta F)/\partial\beta$. Também, por definição, suponha $\varepsilon_u, \varepsilon_d$, e note que $\tilde{N}k_B = NR$ onde $\tilde{N}$ é o número de átomos e N é o número de moles.

5.3-9. Mostre , para o sistema de dois níveis do problema 5.3-8, que quando a temperatura aumenta de zero a infinito a energia aumenta de $\tilde{N}\varepsilon_u$ para $\tilde{N}(\varepsilon_u + \varepsilon_d)/2$. Assim,a temperatura zero todos os átomos estão no seu "estado fundamental"(com energia ε_u), e na temperatura infinita os átomos são igualmente prováveis de serem encontradas em um ou outro estado. Energias mais altas que $\tilde{N}(\varepsilon_u + \varepsilon_d)/2$ são inacessíveis para o equilíbrio térmico! (Este limite superior sobre a energia é uma consequência das supersimplificações não físicas do modelo; isto será discutido novamente na seção (15.3).)

Mostre que o potencial de Helmholtz de uma mistura de gases ideais simples é a soma dos potenciais de Helmholtz de cada gás individual:

5.3-10. a) Mostre que o potencial de Helmholtz de uma mistura de gases ideais simples é a soma dos potenciais de Helmholtz de cada gás individual:

$$F(T, V, N_1, \cdots, N_r) = F(T, V, N_1) + \cdots + F(T, V, N_r)$$

Relembre a equação fundamental da mistura, como dado na equação (3.40).

Uma aditividade análoga não vale para qualquer outro potencial expresso em termos de suas variáveis naturais.

5.3-11. Uma mistura de dois gases ideais monoatômicos está contido em um volume V em uma temperatura T. Os números de moles são N_1 e N_2. Calcule os potenciais químicos μ_1 e μ_2. Relembre os problemas 5.3-1 e 5.3-10.

Supondo que o sistema esteja em contato com um reservatório de T e μ_1 dados, Através de uma parede diatérmica permeável à primeira componente mas não à segunda, calcule a pressão no sistema.

5.3-12. Um sistema obedece à relação fundamental

$$(s - s_0)^4 = avu^2$$

calcule o potencial de Gibbs $G(T, P, N)$.

5.3-13. Para um sistema particular é determinado que

$$u = \frac{3}{2}Pv$$

e

$$P = AvT^4$$

Determine a equação fundamental, o potencial de Gibbs molar, e o potencial de Helmholtz para este sistema.

5.3-14. Para um sistema particular (de 1 mol) a quantidade $(v + a)f$ é conhecida como uma função da temperatura apenas ($= Y(T)$). aqui v é o volume molar, f é o potencial de Helmholtz molar, a é uma constante, e $Y(T)$ denota uma função não especificada da temperatura. é também conhecido que a capacidade calorífica molar c_v é

$$c_v = b(v)T^{1/2}$$

onde $b(v)$ é uma função não especificada de v.

a) Calcule $Y(T)$ e $b(v)$.

b) O sistema é levado de um estado inicial (T_0, v_0) para um estado final (T_f, v_f). Um reservatório térmico de temperatura T_r é disponibilizado, como é uma fonte de trabalho reversível. Qual é o trabalho máximo que pode ser liberado para uma fonte reversível de trabalho? (Observe que a resposta pode envolver constantes não calculadas pelas condições afirmadas, mas que a resposta deveria ser completamente explícita em contrário.)

5.4 Funções de Massieu generalizadas

Enquanto as funções mais comuns definíveis em termos das transformações de Legcontrário aquelas mencionadas na seção (5.3), um outro conjunto pode ser definido executando a transformação de Legendre para a entropia em vez da energia. Isto é a relação fundamental na forma $S = S(U, V, N_1, N_2, \cdots)$ pode ser tomada como a relação sobre a qual a transformação é executada. Tal transformada de Legendre da entropia foi inventada por Massieu em 1869 e realmente antecede as transformações da energia introduzidas por Gibbs em 1875. Nos referiremos às transformadas da entropia como *funções de Massieu*, como distinguido dos *potenciais termodinâmicos* transformados da energia. As funções de Massieu parecem ser particularmente úteis na teoria da termodinâmica de processos irreversíveis, e eles aparecem naturalmente em mecânica estatística e na teoria de flutuações térmicas. três funções representativas de Massieu são $S[1/T]$, na qual a energia interna é trocada pela temperatura recíproca como variável independente;

$S[P/T]$, na qual o volume é trocado por P/T como variável independente; e $S[1/T, P/T]$, na qual ambas a trocas são feitas simultaneamente. Claramente

$$S\left[\frac{1}{T}\right] \equiv S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \tag{5.61}$$

$$S\left[\frac{P}{T}\right] \equiv S - \frac{P}{T}V \tag{5.62}$$

e

$$S\left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right] \equiv S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T} \tag{5.63}$$

Assim das três, apenas $S[P/T]$ não está trivialmente relacionada a um dos potenciais termodinâmicos anteriormente introduzidos. Para esta função

$S = S(U, V, N_1, N_2, \cdots)$	$S[P/T] =$ função de U ,P/T e $N_1, N_2, \cdots$ (5.64)
$P/T = \partial U/\partial S$	$-V = \partial S[P/T]/\partial(P/T)$ (5.65)
$S[P/T] = S - (P/T)V$	$S = S[P/T] + (P/T)V$ (5.66)
Eliminando U e V resulta $S[P/T]$ como função de U, P/T e N_1, N_2, $\cdots$	Eliminando $S[P/T]$, e P/T resulta $S = S(U, V, N_1, N_2, \cdots)$

e

$$dS[P/T] = (1/T)dU - Vd(P/T) - (\mu_1/T)dN_1 - (\mu_2/T)dN_2 \cdots \tag{5.67}$$

Outras funções de Massieu podem ser inventadas e analisadas pelo leitor como uma necessidade particular para elas aparecerem.

PROBLEMAS

5.4-1. Determine a equação fundamental de um gás ideal monoatômico ideal na representação

$$S\left[\frac{P}{T}, \mu T\right]$$

Determine as equações de estado por diferenciação desta equação fundamental.

5.4-2. Determine a equação fundamental da radiação eletromagnética (seção (3.6))

a) na representação $S[1/T]$

b) na representação $S[P/T]$

5.4-3. Determine a equação fundamental do fluido ideal de van der Waals na representação $S[1/T]$. Mostre que $S[1/T]$ é igual a $-F/T$ (relembre que F foi calculada no pproblema 5.3-2).

Capítulo 6

O PRINCÍPIO DE EXTREMO NAS REPRESENTAÇÕES DA TRANSFORMADA DE LEGENDRE

6.1 O princípio de mínimo para os potenciais

Vimos que a transformação de Legendre permite expressar a equação fundamental em termos de um conjunto de variáveis independentes escolhidas para serem particularmente convenientes a um dado problema. Claramente, contudo, a vantagem de ser capaz de escrever a equação fundamental em várias representações seria perdida se o princípio de extremo não ele próprio possível de ser expresso naquelas representações. Estamos preocupados, portanto, com a reformulação do princípio básico de extremo nas formas apropriadas às representações das transformações de Legendre.

Por simplicidade consideremos um sistema composto em contato com um reservatório térmico. Suponha ainda mais que algum vínculo tenha sido removido. Procuremos a condição matemática que nos permitirá prever o estado de equilíbrio. Para este propósito primeiro revisaremos a solução do problema pelo princípio de mínima energia.

No estado de equilíbrio a energia total do sistema composto mais reservatório é mínima:

$$d(U + U^r) = 0 \tag{6.1}$$

e

$$d^2(U + U^r) = d^2U > 0 \tag{6.2}$$

sujeito a condição isentrópica

$$d(S + S^r) = 0 \tag{6.3}$$

A quantidade d^2U^r foi igualado a zero na equação (6.2) por que d^2U^r é a soma de produtos da forma

$$\frac{\partial^2 U^r}{\partial X_j^r \partial X_k^r} dX_j^r dX_k^r$$

que anula-se para um reservatório (o coeficiente varia como o recíproco do número de moles do reservatório).

As outras condições de isolamento dependem da forma particular dos vínculos internos no sistema composto. Se a parede interna é móvel e impermeável, temos

$$dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = d(V^{(1)} + V^{(2)} = 0 \qquad (\text{para todo } j) \tag{6.4}$$

enquanto, se a parede interna é rígida e permeável para a $k-$ésima componente, teremos

$$dN_k^{(1)} + dN_k^{(2)} = dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = d(V^{(1)} = V^{(2)} = 0 \qquad (j \neq k) \tag{6.5}$$

Estas equações são suficientes para determinar o estado de equilíbrio.

A diferencial dU na equação (6.1) envolve os termos $T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}$, que apareçe do fluxo de calor entre os subsistemas e o reservatório, e termos tais como $-P^{(1)}dV^{(1)} - P^{(2)}dV^{(2)}$ e $\mu_k^{(1)}dN_k^{(1)} + \mu_k^{(2)}dN_k^{(2)}$, que aparecem dos porcessos dentro do sistema composto. Os termos $T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}$ combinam-se com o termo $dU^r = T^r dS^r$ na equação (6.1) para produzir

$$T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} + T^r dS^r = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} - T^r d(S^{(1)} + S^{(2)}) = 0 \tag{6.6}$$

dai

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^r \tag{6.7}$$

Assim um aspecto evidente do estado de equilíbrio final é o fato que o reservatório mantém uma constância de temperatura através do sistema. As condições restantes de equilíbrio naturalmente dependem da forma específica dos vínculos internos no sistema composto.

Até este ponto estivemos meramente revisado a aplicação do princípio de mínimo da energia ao sistema composto (o subsistema mais o reservatório). Estamos finalmente prontos para recolocar as equações (6.1) e (6.2) na linguagem de uma outra representação. Reescrevemos a equação (6.1)

$$d(U + U^r) = dU + T^r dS^r = 0 \tag{6.8}$$

ou, pela equação (6.3)

$$dU - T^r dS = 0 \tag{6.9}$$

ou, ainda mais, uma vez que T^r é uma constante

$$d(U - T^r S) = 0 \tag{6.10}$$

Similarmente, uma vez que T^r é uma constante e S é uma variável independente, a equação (6.2) implica[1]

$$d^2U = d^2(U - T^r S) > 0 \tag{6.11}$$

[1] d^2U representa os termos de segunda ordem na expansão de U em potências de dS; o termo linear $-T^r S$ na equação (6.11) contribui para a espansão apenas em primeira ordem (veja equation (A.9) do apêndice A).

Assim a quantidade $(U - T^r S)$ é um mínimo no estado de quilíbrio. Agora a quantidade $(U - T^r S)$ é sugestiva por sua forma do potencial de Helmholtz $U - TS$. Somos portanto levados a examinar ainda mais as propriedades de extremo da quantidade $U - T^r S$ e perguntar como esta pode estar relacionada ãs propriedades de extremo do potencial de Helmholtz. Vimos que uma característica evidente do equilíbrio é que a temperatura do sistema composto (isto é, de cada de seus subsistemas) seja igual a T^r. Se aceitamos esta parte da solução, podemos imediatamente restringir nossa busca para o estado de equilíbrio entre a variedade de estados de equilíbrio para os quais $T = T^r$. Mas sobre esta variedade de estados $U - TS$ é idêntico a $U - T^r S$. então podemos escrever a equação (6.10) como

$$dF = d(U - TS) = 0 \tag{6.12}$$

sujeito à condição auxiliar que

$$T = T^r \tag{6.13}$$

Isto é, o estado de equilíbrio minimiza o potencial de Helmholtz, não absolutamente, mas sobre a variedade de estados para os quais $T = T^r$. Assim chegamos a uma condição de equilíbrio na representação do potencial de Helmholtz.

princípio de mínimo para o potencial de Helmholtz. *O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno sem vínculos em um sistema em um sistema em contato diatérmico com um reservatório de calor minimiza o potencial de Helmholtz sobre a varidade de estados para os quais* $T = T^r$

O significado intuitivo deste princípio é claramente evidente das equação (6.8) até (6.10). A energia do sistema mais o reservatório é, naturalmente, mínimo. Mas a afirmativa que o potencial de Helmholtz do sistema sozinho é mínimo é exatamente um outro modo de dizer isto, pois $dF = d(U - TS)$, e o termo $d(-TS)$ realmente representa a variação na energia do reservatório (uma vez que $T = T^r$ e $-dS = dS^r$). Agora é uma tarefa simples estender as considerações anteriores às outras representações comuns.

Considere um sistema composto no qual todos os subsistemas estão em contacto com um reservatório de pressão comum através de paredes não restritivas com respeito ao volume. Supomos ainda mais que alguns vínculos internos dentro do sistema composto tenha sido removido. A primeira condição de equilíbrio pode ser escrito como

$$d(U + U^r) = dU - P^r dV^r = dU + P^r dV = 0 \tag{6.14}$$

ou

$$d(U + P^r V) = 0 \tag{6.15}$$

Aceitando a condição evidente que $P = P^r$, podemos escrever

$$dH = d(U + PV) = 0 \tag{6.16}$$

sujeitas às restrições auxiliares

$$P = P^r \tag{6.17}$$

Além do mais, uma vez que P^r é uma constante e V é uma variável independente

$$d^2 H = d^2(U + P^r V) = d^2 U > 0 \tag{6.18}$$

de modo que o extremo é um mínimo.

princípio de mínima entalpia.*O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno sem vínculos em um sistema em contato com um reservatório de pressão minimiza a entalpia sobre a variedade de estados de pressão constante (igual àquela do reservatório de pressão).*

Finalmente, considere um sistema em contato simultâneo com um reservatório térmico e de pressão. Novamente

$$d(U + U^r) = dU - T^r dS + P^r dV = 0 \tag{6.19}$$

Aceitando as condições óbvias que $T = T^r$ e $P = P^r$, podemos escrever

$$dG = d(U - TS + PV) = 0 \tag{6.20}$$

sujeito às restrições auxiliares

$$T = T^r \qquad P = P^r \tag{6.21}$$

Novamente

$$d^2G = d^2(U - T^r S + P^r V) = d^2U > 0 \tag{6.22}$$

Assim obtém-se as condições de equilíbrio na representação de Gibbs.

O princípio de mínimo do potencial de Gibbs.*O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno sem vínculo em um sistema em contato com um reservatório térmico e de pressão minimiza o potencial de Gibbs a temperatura e pressão constantes (igual àquelas dos respectivos reservatórios).*

Se o sistema é caracterizado por outros parâmetros extensivos, além do volume e o número de moles, a análise é idêntica em forma e o resultado geral é agora claro:

O princípio de mínimo geral para transformadas de Legendre da energia. *O valor de equilíbrio de qualquer parâmetro interno sem vínculo em um sistema em contato com um conjunto de reservatório (com parâmetros intensivos P_1^r, P_1^r, $\cdots$) minimiza o potencial termodinâmico $U[P_1, P_2, \cdots]$ (igual a P_1^r, P_2^r, $\cdots$).*

6.2 O potencial de Helmholtz

Para um sistema composto em contato com um reservatório térmico o estado de equilíbrio que minimiza o potencial de Helmholtz sobre a variedade de estado de temperatura constante (igual àquela do reservatório). Na prática muitos processos são executados em recipientes rígidos com paredes diatérmicas, de modo que a atmosfera ambiente age como um reservatório térmico; para estes a representação do potencial de Helmholtz é notavelmente adequada.

O potencial de Helmholtz é uma função natural das variáveis T, V, N_1, N_2, $\cdots$. A condição que T é constante reduz o número de variáveis no problema, e F efetivamente torna-se uma função apenas das variáveis V, e N_1, N_2, $\cdots$. Isto está em marcado contraste com a maneira com que a constância de T teria que ser manuseada na representação da energia: U seria uma função de S, V, N_1, N_2,$\cdots$ mas a condição auxiliar $T = T^r$ implicaria uma relação entre estas

variáveis. Particularmente na ausência de conhecimento explícito da equação de estado $T = T(S, V, N)$ esta restrição auxiliar levaria a consideràveis retrocessos nos procedimentos analíticos na representação da energia.

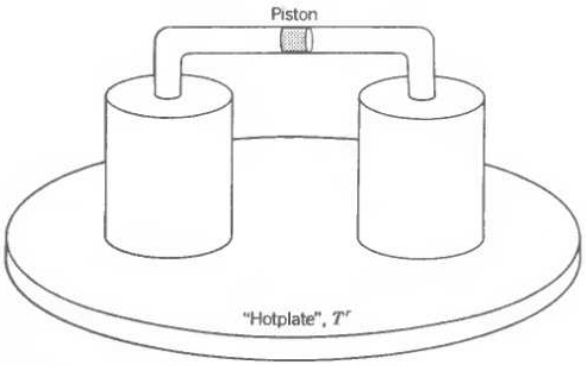
Como uma ilustração do uso do potencial de Helmholtz considere primeiro um sistema composto de dois sistemas simples separados por uma parede móvel, adiabática e impermeável (tal como um pistão sólido isolante). Os subsistemas estão cada em contato com um reservatório térmico de temperatura T^r (fig. (6.1)). O problema, então, é prever os volumes $V^{(1)}$ e $V(2)$ dos dois subsistemas. Escrevemos

$$P^{(1)}(T^r, V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \cdots)P^{(2)}(T^r, V^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}, \cdots) \tag{6.23}$$

Esta é uma equação envolvendo as duas variáveis $V^{(1)}$, $V^{(2)}$; todas as outros argumentos são constantes. A condição de isolamento

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V, \quad \text{uma constante} \tag{6.24}$$

fornece a outra equação exigida, permitindo solução explícita para $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$.



Na representação da energia também teríamos encontrado igualdade das pressões, como na equação (6.23), mas as pressões seriam funções das entropias, volumes, e número de moles. Então exigiríamos as equações de estado para relacionar as entropias à temperatura e aos volumes; as duas equações simultâneas, (6.23) e (6.24), seriam trocadas por quatro.

Embora esta redução de quatro equações para duas possa parecer vitória modesta, tal redução é uma conveniência muito grande em situações mais complexas. Talvez de valor conceitual ainda maior é o fato que a representação de Helmholtz permite-nos focar nosso processo completo exclusivamente sobre o subsistema de interesse, relegando ao reservatório apenas um papel implicíto. E finalmente, por razões de técnicas matemáticas a serem elaboradas no capítulo 16, cálculos mecânico estatísticos são *enormemente* mais simples na representação de Helmholtz, permitindo cálculos que de outra maneira seriam totalmente intratàveis.

Para um sistema em contato com um reservatório térmico o potencial de Helmholtz pode ser interpretado como o *trabalho disponível a temperatura constante*. Considere um sistema que interage com uma fonte de trabalho reversível estando em contato térmico com um reservatório térmico. Em um processo reversível o trabalho fornecido

para a fonte reversível de trabalho é igual ao decréscimo em energia do sistema e o reservatório

$$dW_{RWS} = -dU - dU^r = -dU - T^r dS^r \tag{6.25}$$

$$= -dU + T^r dS = -d(U - T^r S) \tag{6.26}$$

$$= -dF \tag{6.27}$$

Assim *o trabalho liberado em um processo reversível, por um sistema em contato com um reservatório térmico, é igual ao decréscimo no potencial de Helmholtz do sistema.* O potencial de Helmholtz é com frequência referido como a “energia livre"de Helmholtz, embora o termo *trabalho disponível a temperatura constante* seria menos suscetível a mà interpretação.

Exemplo 1

Um cilindro contém um pistão interno sobre cada lado do qual está um mol de um gás ideal monoatômico. As paredes do cilindro são diatérmicas, e o sistema está imerso em grande banho líquido (um reservatório de calor) a temperatura de 0^oC. Os volumes iniciais dos dois subsistemas gasosos (sobre quaisquer dos lados do pistão) são 10 litros e 1 litro, respectivamente. O pistão é movido reversivelmente, de modo que os volumes finais são 6 litros e 5 litros, respectivamente. Quanto trabalho é liberado?

solução

Como o leitor mostrou no problema 5.3-1, a equação de um gás ideal monoatômico na representação de Helmholtz é

$$F = NRT\left\{\frac{F_0}{N_0 RT_0} - \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\frac{V}{V_0}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-1}\right]\right\}$$

A T e N constantes isto é simplesmente

$$F = \text{constante} - NRT\ln V$$

A variação no potencial de Helmholtz é

$$\Delta F = -NRT[\ln 6 + \ln 5 - \ln 10 - \ln 1] = -NRT\ln 3 = -2.5\ \text{kJ}$$

Assim 2.5 kJ de trabalho são liberados neste processo.

é interessante observar que todas as entropias vem do reservatório térmico. A energia de um gás ideal monoatômico é simplesmente $\frac{3}{2}NRT$ e portanto é constante a temperatura constante. O fato que retiramos calor do reservatório de temperatura e o liberamos inteiramente como trabalho para a fonte de trabalho reversível não viola, contudo, o princípio da eficiência do ciclo de Carnot porque os subsistemas gasosos não são deixados em seus estados iniciais. Apesar do fato que a energia destes subsistemas permanece constante, sua entropia aumenta.

PROBLEMAS

6.2-1. Calcule a pressão sobre cada lado do pistão interno no exemplo 1, para posição arbitrária do pistão. Por integração calcule então o trabalho feito no exemplo 1 e confirme o resultado aí obtido.

6.2-2. Dois fluidos ideais de van der Waals estão contidos em um cilindro, separados por um pistão interno móvel. xiste um mol de cada fluido, e os dois fluidos possuem os mesmos valores para as constantes de van der Waals b e c; os respectivos valores da constante de van der Waals "a"são a_1 e a_2. O sistema inteiro está em contato com um reservatório térmico de temperatura T. Calcule o potencial de Helmholtz do sistema composto como uma função de T e do volume total V. Se o volume total É duplicado (enquanto permite que o pistão interno ajuste-se), qual é o trabalho feito pelo sistema? Relembre o problema 5.3-2.

6.2-3. Dois subsistemas estão contidos dentro de um cilindro e estão separados por um pistão interno. Cada subsistema é uma mistura de um mol de gás hélio e um mol de gás neon (cada a ser considerado como um gás ideal monoatômico). O pistão está no centro do cilindro, cada subsistema ocupando um volume de 10 litros. As paredes do cilindro são diatérmicas, e o sistema está em contato com um reservatório térmico a temperatura de 100^oC. O pistão é permeável ao hélio mas não ao neon.

Relembrando (do problema 5.310) que o potencial de Helmholtz de uma mistura de gases ideiais simples é a soma dos potenciais de Helmholtz individuais (cada expresso como uma função da temperatura e volume), mostre que no presente caso

$$\begin{aligned} F &= N\frac{T}{T_0}f_o - \frac{3}{2}NRT\ln\frac{T}{T_0} - N_1RT\ln\left(\frac{V}{V_0}\frac{N}{N_0}\right) \\ &\quad -N_2^{(1)}RT\ln\frac{V^{(1)}N_0}{V_0N_2^{(1)}} - N_2^{(2)}RT\ln\frac{V^{(2)}N_0}{V_0N_2^{(2)}} \end{aligned}$$

onde T_0, f_0, V_0, e N_0 são atributos de um estado padrão (relembre o problema 5.3-1), N É o número total de moles, $N_2^{(1)}$ é o número de mol de neon (componente 2) no subsistema 1, e $V^{(1)}$ e $V^{(2)}$ são os volumes dos subsistemas 1 e 2, respectivamente.

Quanto trabalho é exigido para puxar o pistão para uma posição tal que os volumes dos subsistemas sejam 5 litros e 15 litros? Execute os cálculos tanto calculando a variação em F e por integração direta (como no problema 6.2-1).

Resposta: trabalho $= RT\ln(4/3) = 893$J

6.3 A entalpia: O processo Joule-Thomson ou processo de estrangulamento (throttling)

Para um sistema composto em interação com um reservatório de pressão o estado de equilíbrio minimiza a entalpia sobre a variedade de estados de pressão constante. A representação da entalpia seria apropriado a

processos executados em cilindro adiabaticamente isolados ajustados com pistãos adiabaticamente isolados sujeitos externamente a pressão atmosférica, mas este não é um projeto experimental muito comum. Em processos executados em recipientes abertos, tais como nos exercícios comumente executados em laboratórios de química elementar, a atmosfera ambiente age como um reservatório de pressão, mas também age como um reservatório térmico: para a análise de tais processos apenas a representação de Gibbs invoca a completa potência das transformações de Legendre. Contudo, existem situações particulares unicamente adaptadas à representação da entalpia, como veremos brevemente.

Mais imediatamente evidente é a interpretação da entalpia como um "potencial para calor."Da forma diferencial

$$dH = TdS + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \cdots \tag{6.28}$$

é evidente que para um sistema em contato com um reservatório de pressão e envolvido por paredes impermeáveis

$$dH = dQ \qquad \text{onde } P, N_1, N_2, \cdots \text{ são constantes} \tag{6.29}$$

Isto é, *calor adicionado ao sistema a pressão constante e em valores constantes de todos os parâmetros extensivos restantes* (outros que não S e V) *aparecem como um aumento na entalpia*

Esta afirmativa pode ser comaparada a uma relação análoga para a energia

$$dU = dQ \qquad \text{onde } V, N_1, N_2, \cdots \text{ são constantes} \tag{6.30}$$

e resultados similares para qualquer transformada de Legendre nas quais a entropia não está entre as variáveis transformadas.

Porque o aquecimento de um sistema é tão frequentemente feito enquanto o sistema é mantido a pressão constante pela atmosfera ambiente, a entalpia é geralmente útil nas discussões de transferências de calor. A entalpia dessa forma é algumas vezes referida como o "conteúdo de calor"do sistema (mas deveria ser frisado novamente que "calor"refere-se a um modo de *fluxo* de energia em vez de um atributo de um estado de um sistema termodinâmico).

Para ilustrar o significado da entalpia como um "potencial para calor,"suponha que um sistema é mantido a pressão constante e seu volume é variado de V_i para V_f. Desejamos calcular o calor absorvido pelo sistema. Como a pressão é constante, o fluxo de calor é igual a variação na entalpia

$$Q_{i\to j} \equiv \int dQ = H_f - H_i \tag{6.31}$$

Se fosse conhecido a equação fundamental

$$H = H(S, P, N) \tag{6.32}$$

então, por diferenciação

$$V = \frac{\partial H}{\partial P} = V(S, P, N) \tag{6.33}$$

e poderíamos eliminar a entropia para determinar H como uma função de V, P, e N. então

$$Q_{i\to f} = H(V_f, P, N) - H(V_i, P, N) \tag{6.34}$$

Um processo de grande importância prática, para o qual um representação da entalpia é extremamente conveniente, é o processo de Joule-Thomson ou de “estrangulamento". Este processo é comumente usado para resfriar e liquefazer gases e como um refrigerador de segundo estágio em laboratório “criogênicos"(baixas temperaturas).

No processo de Joule-Thompson ou processo “Joule-Kelvin"(a William Thomson foi apenas mais tarde concedido o título de Lorde Kelvin) é permitido a um gás penetrar através de uma barreira porosa de uma região de alta pressão para uma região de baixa pressão (fig. (6.2)). A barreira porosa ou “vàlvula de estrangulamento"era originalmente um chumaço de algodão é socado em um cano. Em uma demonstração de laboratório é agora mais apropriado ser de fibra de vidro, em em práticas industriais é geralmente um terminação cerâmica porosa de um cano (fig. (6.3)). O processo pode ser executado continuamente usando um bombeio mecânica que retorne o gás da região de baixa pressão para a região de alta pressão. Dependendo de certas condições, a serem desenvolvidas em um dado momento, o gás é ou aquecido ou resfriado passando através da vàlvula de estrangulamento.

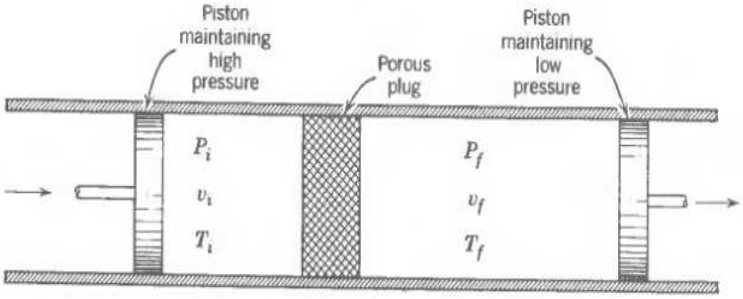


Figura 6.1: *Representação esquemática do processo de Joule-Thomson*

Para gases reais e para pressões inicial e final dadas, a variação na temperatura é geralmente positivo até uma tempera particular, e é negativa abaixo daquela temperatura. A temperatura na qual o processo muda de um processo de aquecimento para um processo de respfriamento é chamada *temperatura de inversão*. Esta depende do gás particular e de ambas as pressões inicial e final. A fim de que o processo de estrangulamento opere como um processo de resfriamento efetivo o gás deve primeiro ser pré-resfriado abaixo de sua temperatura de inversão.

Para mostrar que o processo de Joule-Thomson ocorre a entalpia constante considere um mol do gás sofrendo um processo de estrangulamento. O pistão (fig. (6.2)) que empurra esta quantidade de gás através da rolha realiza uma quantidade de trabalho $P_i v_i$, em que v_i é o volume molar do gás sobre o lado de alta pressão da rolha. Quando o gás emerge da rolha, ele realiza trabalho sobre o pistão que mantém a pressão baixa P_f, e esta quantidade de trabalho é $P_f v_f$. Assim a conservação da energia determina a energia molar final do gás; ela é a energia molar inicial, mais o trabalho $P_i v_i$ feito sobre o gás, menos o trabalho $P_f v_f$ feito pelo gás.

$$u_f = u_i + P_i v_i - P_f v_f \tag{6.35}$$

ou

$$u_f + P_f v_f = u_i + P_i v_i \tag{6.36}$$

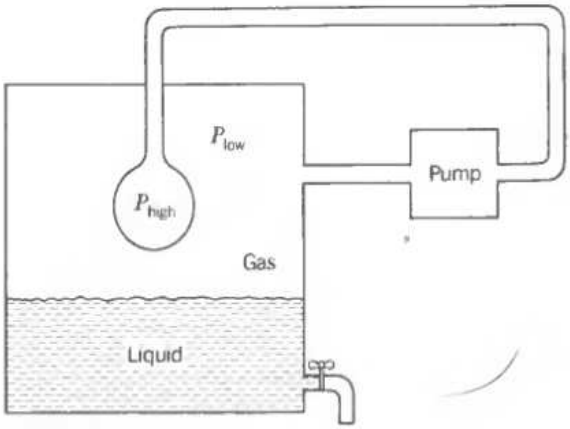


Figura 6.2: *Aparato esquemático para a liquefação de um gás pelo processo de estrangulamento. A bomba mantém a diferença de pressão ($P_{alto} - P_{baixo}$). A terminação esférica do cano de alta pressão é uma casca cerâmica porosa através da qual o gás expande-se no processo de estrangulamento*

que pode ser escrito em termos da entalpia molar h como

$$h_f = h_i \tag{6.37}$$

Embora, com base na equação (6.37), dizemos que o processo de Joule-Thomson ocorre a entalpia constante, nós frisamos que isto simplesmente implica que a entalpia final é igual a entalpia inicial. não concluimos nada a respeito da entalpia durante o processo; *os estados intermediários do gás são estados de não equilíbrio para os quais a entalpia não está definida.*

As curvas isentálpicas (“isentalpias") do nitrogênio são mostradas na figura (6.4). A temperatura e presão iniciais em um processo de estrangulamento determina uma isentalpia particular. A pressão final então determina um ponto sobre esta mesma isentalpia, portanto determinando a temperatura final.

As isentálpicas na fig. (6.4) são côncavas, com máximo. Se a temperatura e pressão estão à esquerda do máximo do pocesso de estrangulamento necessariamente resfria o gás. Se a temperatura inicial está direita do máximo uma pequena queda de pressão aquece o gás (embora uma grande queda de pressão possa cruzar o máximo e possa ou aquecer ou respfriar o gás). O máximo da isentalpia portanto determina a temperatura de inversão, na qual uma pequena variação de pressão nem aquece nem resfria o gás.

A curva escura na fig. (6.4) é um gráfico da temperatura de inversão como uma função da pressão, obtida conectando os máximos das curvas de isentalpia. Também mostrado na figura está a curva de equilíbrio líquido-gás. Pontos abaixo da curva estão na fase líquida e aquelas acima estão na fase gasosa. Esta curva de coexistência termina no “ponto crítico". Na região deste ponto as fases “gásosa"e a líquida perdem sua distinguibilidade, como estudaremos com detalhes no capítulo 9.

Se a variação da pressão em um processo de estrangulamento é suficientemente pequena podemos empregar a

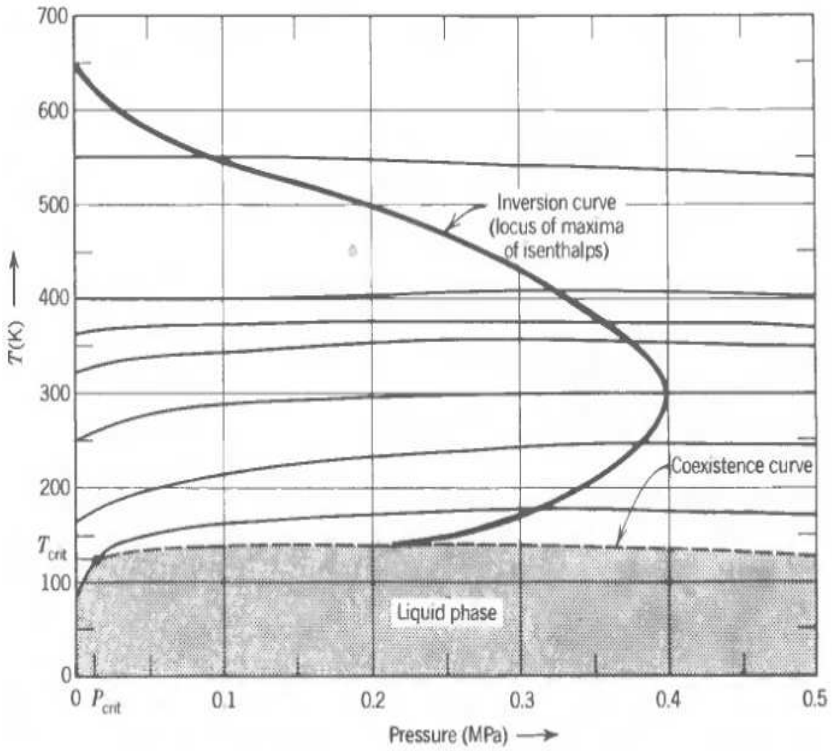


Figura 6.3: *Curvas de isentalpias (sólidas), temperaturas de inversão (escura), e de coexistência para o nitrogênio; semiquantitativa.*

análise diferencial usual.

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H,N_1,N_2,\cdots} dP \tag{6.38}$$

A derivada pode ser expressa em termos de quantidades mensuràveis padrões (c_p, α, κ_T) por um procedimento que pode parecer de algum modo complicado a primeira vista, mas como será mostrado no capítulo 7 segue uma receita rotineira e direta. Agora através de uma identidade matemática familiar (A.22),

$$dT = -\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right] dP \tag{6.39}$$

onde suprimimos o sobreescrito $N_1, N_2, \cdots$ para simplificar, observando que o número de moles permanecem constante através de todo o processo. Contudo, $dH = TdS + VdP$ com número de moles constante, de modo que

$$dT = -\frac{T(\partial S/\partial P)_T + V}{T(\partial S/\partial T)_P} dP \tag{6.40}$$

O denominador é Nc_P. A derivada $(\partial S/\partial P)_T$ é igual a $-(\partial V/\partial T)_P$ por uma das classes de “relações de Maxwell", anà logas às equações (3.62) ou (3.65) (no presente caso as duas derivadas podem ser corroboradas como sendo as duas segundas derivadas mixtas do potencial de Gibbs). Identificando $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P = V\alpha$ (equação (3.67)) finalmente determinamos

$$dT = \frac{v}{c_P}(T\alpha - 1)dP \tag{6.41}$$

Esta é uma equação fundamental do efeito Joule-Thomson. Quando a mudança na pressão dP é negativa, o sinal de dT é oposto aquele da quantidade entre parênteses. Assim se $T\alpha > 1$, um pequeno decréscimo na pressão (ao atravessar a "válvula de estrangulamento") resfria o gás. A temperatura de inversão é determinada por

$$\alpha T_{\text{inversão}} = 1 \tag{6.42}$$

Para um gás ideal o coeficiente de espansão térmicoα é igual a $1/T$, de modo que não existe mudanças na temperatura em espansão de Joule-Thomson. Todos os aproximam-se do comportamento ideal a altas temperaturas e pressões baixas ou moderadas, e as isentalpias correspondentemente tornam-se "chatas", como visto na fig. (6.4). é deixado para o exemplo 2 para mostrar que para gases reais a mudança de temperatura é negativa abaixo da temepratura de inversão e positiva acima, e para calculat a temperatura de inversão.

Exemplo 2

Calcule a temperatura de inversão de gases comuns, supondo-os serem descritos pela equação de estado de van der Waals (3.41).

solução

Devemos primeiro calcular o coeficiente de espansão α. Diferenciando a equação de estado de van der Waals (3.41) com respeito a T, a P constante

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{Tv}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{Rv^2}\right]^{-1}$$

Para expressar o lado direito como uma função de T e P é anaticamente difícil. Uma solução aproximada segue do reconhecimento que volumes molares são da ordem de 0.02m^3, daí b/v é da ordem de 10^{-3} e a/RT é da ordem de 10^{-3} – 10^{-4} (veja tabela 3.1). daí uma espansão em série em b/v e a/RTv pode ser razoavelmente terminada no termo de ordem mais baixa. Seja

$$\varepsilon_1 \equiv \frac{b}{v} \qquad \varepsilon_2 \equiv \frac{a}{RTv}$$

então

$$\begin{aligned} \alpha &= \left[\frac{T}{1-\varepsilon_1} - \frac{2T}{v}(v-b)\varepsilon_2\right]^{-1} \\ &= \frac{1}{T}\left[\frac{1}{1-\varepsilon_1} - 2(1-\varepsilon_1)\varepsilon_2\right]^{-1} \end{aligned}$$

Retornando ã equação (6.41)

$$dT = \frac{v}{c_p}(T\alpha - 1)dP$$

do qual relembramos que

$$T_{inv}\alpha = 1$$

então segue que na temperatura de inversão

$$[1 - \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \cdots] = 1$$

ou

$$\varepsilon_1 = 2\varepsilon_2$$

A temperatura de inversão é agora determinada por

$$T_{inv} \simeq \frac{2a}{bR}$$

com o resfriamento do gás para temperaturas abaixo da T_{inv}, e aquecendo acima. Da tabela 3.1, calculamos a temperatura de inversão de vários gases: $T_{inv}(H_2) = 224K$, $T_{inv}(Ne) = 302K$, $T_{inv}(N_2) = 850K$, $T_{inv}(O_2) = 1020K$, $T_{inv}(CO_2) = 2260K$. De fato a temperatura de inversão depende empiricamente fortemente da pressão – uma dependência perdida em nosso cálculo ao desprezar termos de ordem superior. A temperatura de inversão observada a pressão zero para H_2 é 204 K, e para o nenônio é 228K – em fraca concordância com nosso cálculo grosseiro. Para gases poliatômicos a concordância é menos satisfatória; o valor observado para o CO_2 é 1275 K enquanto fizemos cálculo de 2260 K.

Problemas

6.3-1. Um buraco é aberto na parede separando dois subsistemas de uma componente, quimicamente idênticos. Cada dos subsistemas está também interagindo com um reservatório de pressãoP^r. Use o princípio de mínima entalpia para mostrar que as condições de equilíbrio são $T^{(1)} = T^{(2)}$ e $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$.

6.3-2. Um gás tem as seguintes equações de estado

$$P = \frac{U}{V} \qquad T = 3B\left(\frac{U^2}{NV}\right)^{1/3}$$

onde B é uma constante positiva. O sistema obedece ao postulado de Nersnst ($S \to 0$ quando $T \to 0$). O gás, em uma temperatura inicial T_i e pressão inicial P_i, passado através de uma “rolha porosa"em processo de Joule-Thomson. A pressão final é P_f. Calcule a temperatura final T_f.

6.3-3. Mostre que para um fluido ideal de van der Waals

$$h = -\frac{2a}{v} + RT\left(c + \frac{v}{v-b}\right)$$

onde h é a entalpia molar. Supondo tal fluido tendo passado através de uma rolha porosa e portanto se expandido de v_i para v_f (com $v_f > v_i$), determine a temperatura final T_f em termos da temperatura inicial T_i e os dados fornecidos.

Calcule a variação da temperatura se o gás é CO_2, a temperatura média é 0^oC, a pressão média é 10^7 Pa, e a variação na pressão é 10^6 Pa. A capacidade calorífica molar c_P de CO_2 nas temperatura e pressão relevantes é 29.5 J/mole-K. Execute cálculos apenas até primeira ordem em b/v e a/RTv.

6.3-4. Um mol de um gás ideal monoatômico está em um cilindro com um pistão móvel sobre um lado do qual está um reservatório de pressão com $P_r = 1$ atm. Quanto calor deve ser adicionado ao gás para aumentar seu volume de 20 para 50 litros?

6.3-5. Suponha que o gás do Problema 6.3-4 seja um fluido ideal de van der Waals com as constantes de van der Waals do argônio (Tabela 3-1), e novamente calcule o calor exigido. Relembre o Problema 6.3-3.

6.4 O potencial de Gibbs. Reações químicas

Para um sistema composto em interação com ambos, reservatórios térmico e de pressão, o estado de equilíbrio minimiza o potencial de Gibbs sobre a variedade de estados de temperatura e pressão constantes (igual aquelas dos reservatórios).

O potencial de Gibbs é uma função natural das variáveis T, P, N_1, N_2, $\cdots$, e é particularmente conveniente para uso na análise de problemas envolvendo T e P constantes. Inumeràveis processos de experiências comuns ocorrem em sistemas expostos à atmosfera, e portanto mantidos a temperatura e pressão constantes. E frequentemente um processo de interesse ocorre em um pequeno subsistema de um sistema maior que age tanto como reservatório térmico como reservatório de pressão (como na fermentação de uma uva em um grande barril de vinho).

O potencial de Gibbs de um sistema de multicomponentes está relacionado aos potenciais químicos das componentes individuais, pois $G = U - TS + PV$, e inserindo a relação de Euler $U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \cdots$ obtemos

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \cdots \tag{6.43}$$

Assim, para um sistema de uma componente o potencial de Gibbs molar é identificado com μ

$$\frac{G}{N} = \mu \tag{6.44}$$

mas para um sistema com multiplas componentes

$$\frac{G}{N} = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \cdots + \mu_r x_r \tag{6.45}$$

onde x_j é a fração molar (N_i/N) da $j-$eśima componente. Dessa forma, o potencial químico é frequentemente referido como o potencial de Gibbs molar em sistemas de uma componente ou como o potencial de Gibbs molar parcial em sistema de multiplas componentes.

A termodinâmica de reações químicas é uma aplicação particularmente importante do potencial de Gibbs.

Considere a reação química

$$0 \rightleftharpoons \sum_1^r \nu_j A_j \tag{6.46}$$

onde os ν_j são os coeficientes estequiométricos definidos na seção (2.9). A variação no potencial de Gibbs associado com uma mudança virtual dN_j no número de moles é

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dN_j \tag{6.47}$$

Contudo as variações nos números de moles devem estar em proporção aos coeficientes estequiométricos, de modo que

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \cdots \equiv d\tilde{N} \tag{6.48}$$

ou, equivalentemente,

$$dN_j = v_j d\widetilde{N} \tag{6.49}$$

onde $d\widetilde{N}$ é simplesmente um fator de proporcionalidade definido pela equação (6.48). Se a reação química é executada a temperatura e pressão constantes (como em vaso aberto) a condição de equilíbrio então implica

$$dG = d\widetilde{N} \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \tag{6.50}$$

ou

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 \tag{6.51}$$

Se as quantidades iniciais de cada dos componentes químicos é N_J^0 a reação química procede em algum grau e número de moles asssume novos valores

$$N_j = N_j^0 + \int dN_j = N_j^0 + \nu_j \Delta\widetilde{N} \tag{6.52}$$

onde $\Delta\widetilde{N}$ é o fator de proporcionalidade. Os potenciais químicos na equação (6.51) são funções de T, P, e o número de moles, e portanto do único parâmetro desconhecido $\Delta\widetilde{N}$. A solução da equação (6.51) para $\Delta\widetilde{N}$ determina a composição de equilíbrio do sistema.

A solução descrita é a única apropriada desde que exista uma quantidade suficiente de cada componente presente de modo que nenhuma esteja esgotada antes do equilíbrio ser atingido. Isto é, nenhuma das quantidades N_j na equação (6.52) pode tornar-se negativa. Esta consideração é mais convenientemente expressa em termos do *grau de reação*.

O valor máximo de $\Delta\widetilde{N}$ para o qual todos os N_j permanecem positivos (na equação (6.52)) a extensão máxima permissível da reação. De maneira semelhante o valor de $\Delta\widetilde{N}$ para o qual todos os N_j permanecem positivos define a extensão máxima permissível da reação inversa. O valor real de equilíbrio de $\Delta\widetilde{N}$ no equilíbrio pode estar em qualquer parte entre estes dois extremos. O *grau de reação* ε é definido como

$$\varepsilon \equiv \frac{\Delta\widetilde{N} - \Delta\widetilde{N}_{min}}{\Delta\widetilde{N}_{max} - \Delta\widetilde{N}_{min}} \tag{6.53}$$

é possível que uma solução direta da equação de equilíbrio químico (6.51) pode produzir um valor de $\Delta\tilde{N}$ que é maior que $\Delta\tilde{N}_{max}$ ou menor que $\Delta\tilde{N}_{min}$. Em tal caso o processor é terminado pela exaustão de um dos seus componentes. O valor fisicamente relevante de $\Delta\tilde{N}$ é então $\Delta\tilde{N}_{max}$ (ou $\Delta\tilde{N}_{min}$). Embora $\sum_j \nu_j \mu_j$ não atinjam o valor zero, ele atinge o menor valor absoluto acessível ao sistema.

Enquanto o potencial molar parcial de Gibbs caracteriza a condição de equilíbrio, a entalpia determina sua expressão no *calor de reação*. Este fato segue do significado geral da entalpia como um "potencial para o fluxo de calor"a pressão constante (equação (6.29)). Isto é, o fluxo de calor das vizinhanças para o sistema, durante a reação química, é igual à mudança na entalpia. Esta variação na entalpia, por sua vez, pode está relacionado aos potenciais químicos, pois

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N_1,N_2,\cdots} \tag{6.54}$$

Se uma reação química infinitesimal $d\tilde{N}$ ocorre, ambos, H e G mudam e

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{N}}d\tilde{N} = \frac{dG}{d\tilde{N}}d\tilde{N} - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{dG}{d\tilde{N}}\right)_{P,N_1,N_2,\cdots} d\tilde{N} \tag{6.55}$$

Mas a variação na função de Gibbs é

$$dG = \sum_j^r \mu_j dN_j = \left(\sum_1^r \nu_j \mu_j\right) d\tilde{N} \tag{6.56}$$

daí

$$\frac{dG}{d\tilde{N}} = \sum_1^r \nu_j \mu_j \tag{6.57}$$

No equilíbrio $dG/d\tilde{N}$ anula-se (mas a derivada da temperatura de $dG/d\tilde{N}$ não) de modo que na vizinhança da equação de estado de equilíbrio (6.55) torna-se

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_1^r \nu_j \mu_j\right)_{P,N_1,N_2,\cdots} \tag{6.58}$$

A quantidade $dH/d\tilde{N}$ é conhecido como o *calor de reação*; é o calor absorvido por unidade de reação na vizinhança do estado de equilíbrio. é positivo para reações endotérmicas e negativo para reações exotérmicas.

Supomos que a reação considerada não é aquela que vai para a exaustão. Se a reação não vai para a exaustão, a soma na equação (6.57) não se anula no estado de equilíbrio, e esta soma aparece como um termo adicional na equação (6.58).

Quando a soma na equação anula-se na composição de equilíbrio, é intuitivamente evidente que a derivada da temperatura desta quantidade está relacionada à dependência com a temperatura das concentrações de equilíbrio. Determinaremos ser mais conveniente desenvolver esta conexão explicitamente apenas no caso especiail de gases ideais, na seção (13.4). Contudo, é de interesse aqui notar a plasibilidade das relações e reconhecer que tal relação permite que o calor de reação seja medido determinando as compsições de equilíbrio em várias temperaturas em vez do uso de experimentos calorimétricos relativamente difíceis.

A metodologia geral para a análise de reações químicas torna-se específica e definida quando aplicada a sistemas particulares. Para dar suporte ao tratamento anterior em casos especiais completamente explícitos (e praticamente importante), o leitor pode desejar aqui o capítulo 13 - e particularmente a seção (13.2) sobre reações químicas em gases ideais.

Exemplo 3

Cinco moles de H_2, 1 mol de CO_2, 1 mol de CH_4, e 3 moles de H_2O são permitidos reagir em um vaso mantido a uma temperatura T_0 e pressão P_0. A reação relevante é

$$4H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$

A solução da condição de equilíbrio fornece a solução nominal $\Delta\tilde{N} = 1/2$. Qual são os números de cada dos componentes? Se a pressão é então aumentada de P_1 ($P_1 > P_0$) e a temperatura é mantida constante (T_0) a condição de equilíbrio fornece uma nova solução nominal de $\Delta\tilde{N}1,2$. Quais são os números de moles de cada dos componentes?

solução

Primeiro escreveremos o análogo da equação (6.52) para cada componente: $N_{H_2} = 5 - 4\Delta\tilde{N}$, $N_{CO_2} = 1 - \Delta\tilde{N}$, $N_{CH_4} = 1 + \Delta\tilde{N}$, $N_{H_2O} = 3 + 2\Delta\tilde{N}$. Fixando cada destes números de moles igual a zero sucessivamente determinamos quatro raízes para $\Delta\tilde{N}$: $5/4$, 1, -1, e $-3/2$. Os valores positivos e negativos dos menores valores absolutos são, respectivamente,

$$\Delta\tilde{N}_{max} = 1 \qquad \Delta\tilde{N}_{min} = -1$$

Estes dois limites sobre $\Delta\tilde{N}$ correspondem á exaustão de CO_2 se a reação prossegue para longe da direção "para frente", e para a exaustão de CH_4 se a reação procede para longe na direção inversa.
O grau de reação é agora, pela equação (6.53)

$$\varepsilon = \frac{\Delta\tilde{N} + 1}{1 + 1} = \frac{1}{2}(\Delta\tilde{N} + 1)$$

Se a solução nominal da condição de equilíbrio fornece $\Delta\tilde{N} = -1/2$ então $varepsilon = 1/4$ e $N_{H_2} = 3$, $N_{CO_2} = 3/2$, $N_{CH_4} = 1/2$ e $N_{H_2O} = 2$
Se o aumento na pressão desloca a solução nominal para $\Delta\tilde{N}$ para 1.2 nós rejeitamos este valor como fora do intervalo aceitável de $\Delta\tilde{N}$ (isto é, maior que $\Delta\tilde{N}_{max}$); isto levaria a valores não físicos de $\varepsilon = 1.1$ enquanto ε deve estar entre zero e a unidade. Daí a reação é terminada em $\Delta\tilde{N} = \Delta\tilde{N}_{max} = 1/2$ (ou em $\varepsilon = 1$) pela exaustão de CO_2. Os números de moles finais são $N_{H_2} = 1$, $N_{CO_2} = 1/2$, $N_{CH_4} = 2$ e $N_{H_2O} = 5$.

PROBLEMAS

6.4-1. Meio mol de H_2S, $3/4$ moles de H_20, 2 moles de H_2, e 1 mol de SO_2 são colocados para reagir em um vaso mantido na temperatura de 300 K e uma pressão de 10^4 Pa. Os componentes podem reagir pela reação química

$$3H_2 + SO_2 \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$$

a) Escreva a condição de equilíbrio em termos dos potenciais molares parciais de Gibbs.

b) Mostre que

$$N_{\mathrm{H}_2} = 2 - 3\Delta\tilde{N}$$

e similarmente para as outras componentes. Para qual valor de $\Delta\tilde{N}$ cada N_j anula-se?

c) Mostre que $\Delta\tilde{N}_{max} = 2/3$ e $\Delta\tilde{N}_{min} = -3/8$. Quais componentes são exauridas em cada destes casos?

d) Suponha que a solução nominal da condição de equilíbrio forneca $\Delta\tilde{N} = 1/4$. Qual é o grau de reação ε? Quais são as frações molares de cada das componentes na mistura de equilíbrio?

e) Suponha que a pressão é aumentada e que a solução nominal da condição de equilíbrio agora produz o valor $\Delta\tilde{N} = 0.8$. Qual é o grau de reação? Qual é a fração de moles de cada dos componentes no estado final?

6.5 Outros potenciais

vários outros potenciais podem ocasionalmente tornarem-se úteis em aplicações particulares. Uma tal aplicação é suficiente para ilustrar o método geral.

Exemplo 4

Uma garrafa, de volume V, contém N_s moles de açucar, e está preenchida com água e fechada por uma tampa rígida. A tampa totalmente rígida é permeável à água mas não ao açucar. A garrafa é imersaem um grande tanque de água. A pressão no tanque, na posição da garrafa, é P_v e a temperatura é T. Procuremos a pressão P e o número de moles N_w de água na garrafa.

solução

Suponhamos que sejam dadas as equações fundamentais de uma mistura de duas componentes de açucar e água. Mais convenientemente, esta equação fundamental será colocada na representação $U[T, V, \mu_w, N_s]$, isto é, na representação em que S e N_w são trocadas por seus correspondentes parâmetros intensivos, mas o volume V e o número de moles de açucar N_s permanece não transformado. A parede diatérmica assegura que T tem o valor estabelecido pelo tanque (um reservatório térmico), e a tampa semipermeável assegura que μ_w tem o valor estabelecido pelo tanque (um reservatório de água). não resta problema! Copnhecemos todas as variáveis independentes do potencial generalizado $U[T, V, \mu_w, N_s]$. Para determinar a pressão na garrafa meramente diferenciamos o potencial:

$$P = -\frac{\partial U[T, V, \mu_w, N_s]}{\partial V} \tag{6.59}$$

é deixado para o leitor comparar esta abordagem para a solução do mesmo problema nas representações da energia e da entropia. vários voluntàrios a variáveis entram na análise - tais como a entropia dos conteúdos da garrafa, ou a entropia, energia, e o número de moles dos conteúdos do tanque. E para cada tal variável estranha, uma equação adicional é necessària para sua eliminação. A escolha da representação apropriada claramente é a chave para a simplicidade, e de fato para a praticalidade, nos cálculos termodinâmicos.

6.6 Compilações de dados empíricos; a entalpia de formação

Em princípio, dados termodinâmicos sobre sistemas específicos seriam mais suscintamente e convenientemente dados por uma tabulação do potencial de Gibbs como uma função de temperatura, pressão, e composição frações molares das componentes individuais). Tal tabulação daria uma equação fundamental na representação mais conveniente ao experimental.

Na prática é costumeiro compilar dados so $h(T,P)$, $S(T,P)$, e $v(T,P)$, do qual o potencial de Gibbs molar pode ser obtido ($g = h - Ts$). A tabulação de h, s, e v é redundante porém conveniente. Para sistemas de multicomponentes compilações análogas devem ser feitas para composição de interesse.

diferenças nas entalpias molares de dois estados de um sistema podem ser calculadas experimentalmente por integração numérica de $dh = dQ/N + vdP$, pois dQ bem como P e v podem ser medidos ao longo do caminho de integração.

A escala absoluta da entalpia h, como aquela da energia ou de qualquer outro potencial termodinâmico, é arbitrário, indeterminado a menos de uma constante aditiva. Para propósitos de compilação de dados, a escala de entalpia é tornada definida atribuindo o valor zero à entalpia molar de cada elemento químico em sua forma mais estável em uma temperatura e pressão padrões, geralmente tomadas como

$$T_0 = 298.15\,\text{K} = 25^oC \qquad P_0 = 0.1\,\text{MPa} \approx 1atm$$

A entalpia definida por esta escolha de escala é chamada a entalpia de formação

A referência ao “estado mais estável"na definição da entalpia de formação implica, por exemplo, que o valor zero é atribuído à forma molecular do oxiênio (O_2) em vez da forma atômica (O); a forma molecular é a mais estável nas temperatura e pressão padrões.

Se 1 mol de carbono e 1 mol de O_2 estão reagindo quimicamente para formar 1 mol de CO_2, a reação sendo executada a temperatura e pressão padrão, é observada que 393.52x10^3J de calor será emitido. Portanto a entalpia de formação de CO_2 é tomado como -393.52x10^3 J/mol no estado padão. Esta é a *entalpia padrão de formação* do CO_2. A entalpia de formação do CO_2 wem qualquer outra temperatura e pressão é obtida integrando $dh = dQ/N = vdP$.

A entalpia molar padrão de formação, o correspondente potencial de Gibbs molar padrão, e a entropia molar no estado padrão estão tabulados para um amplo intervalo de compostos nas Tabelas Termomecânicas JANAF (Dow Chemical Company, Midland, Michigan) e em vários outras compilações similares.

Tabelas de propriedades termodinâmicas de um material particular pode tornar-se muito volumosa de fato se várias propriedades (tais como h, s, e v), ou mesmo um única propriedade, são tabuladas sobre amplos intervalos das variáveis independentes T e P. Contudo, para materiais comuns tais como água as tabulações são muito facilmente disponíveis. No caso da água as tabulações são referidas como “Tabelas de Vapor". Uma forma de tabela de vapor, referida como uma “tabela de vapor superaquecido", dar valores do volume molare v, energia molar u, entalpia molar h, e entropia molar s como uma função da temperatura, para vários valores de pressão. Uma amostra de tais tabelas (por Sontag e van Wilen), para uns poucos valores de da pressão, é dado na Tabela 6.1. Uma outra forma, referida

como “tabela de vapor saturado", dar os valores das propriedades do líquido e da fase gasosa da água para valores de P e T que estão sobre a curva de coexistência gás-líquido. Tal “tabela de vapor saturado"será dado na Tabela 9.1.

Tabela 6.1: **Tabela de vapor superaquecido**
As quantidades u, h, e s são por uniade de massa (em de molar); as uniaddes de u e h são Joules/kilograma, de v são m^3/kilograma, e de s são Joules/kilograma–Kelvin. Temperatura está em graus Celsius. A notação “Sat"."sob T refere-se à temperatura sobre a curva de coexistência líquido-gas; esta temperatura é dada nos parênteses seguiondo cada valor de pressão.
De R. E. Sonntag e G. van Wylen, Introduction to Thermodynamics, Classical and Statistical, John Wiley & Sons, New York, 1982.

Uma outra técnica muito comum para representação de dados termodinâmicos consiste das “cartas termodinâmicas"ou grafos. Tais grafos necessariamente sacrificam precisão, mas permitem que uma grande quantidade de dados seja resumido suscintamente e compactamente. Conceitualmente, o mais simples de tais cartas rotularia os dois eixos coordenados por T e P. então, para um sistema de uma componente desenhamos família de curvas do potencial de Gibbs molar constante μ. Em princípio isto permitiria o cálculo de todos os dados desejados. determinação do volume molar, por exemplo, exigiria a leitura dos valores de μ para dois valores vizinhos da pressão na temperatura de interesse; isto permitiria o cálculo numérico da derivada $(\Delta\mu/\Delta P)_T$, e daí do volume molar. Em vez disso, uma família de isocóricas é sobreposta sobre o gráfico, com cada iscórica rotulada por v. Similarmente, famílias de entropias molares constantes s, de entalpia molar constante h, de coeficiente constante de espansão térmica α, κ_T cosntante, e os assemelhados são sobrepostos. O limite é estabelecido pela legibilidade da carta.

será reconhecido que nada existe de único a respeito das variáveis atribuídas aos eixos cartesianos. Cada família de curvas serve como um sistema de coordenada (curvilíneo). Assim um ponto de v e s pode ser localizado como a interseção da isocórica e adiabática correspondente, e os valores de qualquer outra variável plotada pode então ser lida.

Na prática existem muitas variantes de cartas termodinâmicas em uso. Um tipo popular de carta é conhecido como uma carta de Mollier – ele atribue a entalpia molar h e a entropia molar s aos eixos cartesianos; enquanto as curvas isocóricas e as isobaricas aparecem como famílias de curvas sobrepostas sobre o diagrama. Uma outra forma de carta frequentemente usada (uma “carta temperatura-entropia") atribui a temperatura e a entropia aos eixos coordenados, e recobre a entalpia molar h e várias outras funções termodinâmicas, o número novamente estando limitado principalmente pela confiabilidade (Figura (6.5)).

Tais dados termodinâmicos completos estão disponíveis para apenas uns poucos sistemas, de composição relativamente simples. Para a maioria dos sistemas apenas dados termodinâmicos parciais são disponíveis. Um programa muito grande em escala internacional sobre compilação de dados existe. O *International Journal of*

Thermophysics (plenum Press, New York and London) fornece relatos atualizados de medidas termofísicas. O Center for Information and Numerical Data Analysis and Synthesis (“CINDAS"), localizado em Purdue University, publica várias séries de coleções de dados; de particular interesse é o Thermophysical Properties Research Literature Retrieval Guide: 1900-1980, (sete volumes) editado por J. F. Chancy e V. Ramdas (Plenum Publishing Corp., New York, 1982).

Finalmente, relembremos brevemente o procedimento pelo qual uma equação fundamental para um sistema de uma componente pode ser construido de dados mínimos tabulados ou medidos. A
mínima informação exigida é $\alpha(T,P)$, $c_P(T,P)$, e $\kappa_T(T,P)$, mais os valores de v_0, s_0 em um estado de referência (e talvés a entalpia de formação). Fornecido estes dados o potencial molar de Gibbs pode ser obtido por integração numérica da relação Gibbs-Duhem $d(G/N) = -sdT + vdP$ – mas apenas após avaliações preliminares de $s(T,P)$ e $v(T,P)$ por integração numérica das equações

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP \frac{c_P}{T} dT - v\alpha dP$$

e

$$dv = v\alpha dT - v\kappa_T dP$$

Cada detas integrações deve ser executada sobre uma rede de caminhos cobrindo o plano $T-P$ – frequentemente um empreendimento numérico gigante.

Figura (6.5): Carta temperatura-entropia para o vapor de água (“steam"). De Keenan, Keyes, Hill e Moore, *Steam Tabels*, copyright©1969, John Wiley and Sons, Inc.
Observe que “qualidade"é definida como a fração molar no estado gasoso (na região de duas fases do diagrama).

6.7 Os princípios de máximo para as funções de Massieu

Na representação da energia a energia é mínima para entropia constante, e disto segue que cada transformada de Legendre da energia é mínima para valores constantes das variáveis (intensivas) transformadas. Similarmente, na representação da entropia a entropia é máxima para energia constante, e disto segue que cada transformada de Legendre da entropia é máxima para valores constantes das variáveis(intensivas) transformadas.

Para duas das três funções de Massieu o princípio de máximo pode ser facilmente obtido, pois estas funções estão diretamente relacionadas aos potenciais (isto é às transformadas da energia). Pelas equações (5.61), temos

$$S\left[\frac{1}{T}\right] = -\frac{F}{T} \tag{6.60}$$

e, como F é mínima a temperatura constante, $S[1/T]$ é claramente máximo. Novamente, pela equação (5.63),

$$S\left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right] = -\frac{G}{T} \tag{6.61}$$

e, como G é mínimo a pressão e temperatura constantes, $S[1/T, P/T]$ é claramente máximo.

Para a função comun de Massieu restante $S[P/T]$ podemos repetir a lógica da seção (6.1). Estamos preocupados com um sistema em contato com um reservatório que mantém P/T constante, mas permite $1/T$ variar. é facilmente reconhecido que tal reservatório é mais de uma ficção matemática do que um dispositivo fisicamente prático, e o princípio de extremo para a função $S[P/T]$ é correspondentemente artificial. Contudo, a derivação deste princípio simples ao longo das linhas da seção (6.1) é um exercício interessante que EU deixo para os leitores curiosos.

Capítulo 7

RELAÇÕES DE MAXWELL

7.1 As relações de Maxwell

Na seção (3.6) observamos que quantidades tais como a compressibilidade isotérmica, o coeficiente de espansão térmica, e o capacidade calorífica molar descrevem propriedades de interesse físico. Cada destas é essencialmente a derivada $(\partial X/\partial Y)_{Z,W,\ldots}$ na qual as variáveis são parâmetros termodinâmicos extensivos ou intensivos. Com um amplo intervalo de parâmetros extensivos e intensivos dos quais para escolher, em sistemas gerais, o número de tais derivadas possíveis é imenso. Mas existem relações entre tais derivadas, de modo que um número relativamente pequeno delas pode ser considerado como independente; todas as outras podem ser expressas em termos destas poucas. Desnecessário dizer que tais relações simplificam enormemente a análise termodinâmica. Contudo a relação não precisa ser memorizada. Existe um procedimento simples e direto para produzir relações apropriadas quando necessário no curso de um cálculo termodinâmico. Este procedimento é o assunto deste capítulo.

Como uma ilustração da existência de tais relações relembremos as equações (3.70) e (3.71)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \tag{7.1}$$

ou

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N_1,N_2,\cdots} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_1,N_2,\cdots} \tag{7.2}$$

Esta relação é o protótipo de uma calsse completa de igualdades semelhantes conhecidas como *relações de Maxwell*. Esta relações aparecem da igualdade das derivadas parciais mistas da relação fundamental expressa em qualquer dos várias representações alternativas.

Dado um potencial termodinâmico particular, expresso em termos de suas $(t+1)$ variáveis naturais, existem $t(t+1)/2$ pares separados de segundas derivadas mistas. Assim cada potencial produz $t(t+1)/2$ relações de Maxwell.

Para um sistema simples de uma componente a energia interna é uma função de três variáveis ($t = 2$), e os três [$= (2 \cdot 3)/2$] pares de segundas derivadas mistas são $\partial^2 U/\partial S \partial V = \partial^2 U/\partial V \partial S$, $\partial^2 U/\partial S \partial N \partial^2 U/\partial N \partial S$, e $\partial^2 U/\partial V \partial N = \partial^2 U/\partial N \partial V$. O conjunto completo de relações de Maxwell para um sistema simples de uma componente é dado na listagem seguinte, na qual a primeira coluna especifica o potencial a partir do qual a relação

deriva, a segunda coluna especifica o par de variáveis independentes com respeito ao qual as derivadas parciais mistas são tomadas, e a última coluna exibe as relações de Maxwell em si. Um diagrama mnemônico a ser descrito na seção (7.2) fornece um dispositivo mental para relembrar relações desta forma. Na seção (7.3) apresentamos um procedimento para a utilização destas relações na solução de problemas termodinâmicos.

U	S, V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$	(7.3)
$dU = TdS - PdV + \mu dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$	(7.4)
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$	(7.5)

$U[T] \equiv F$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$	(7.6)
$dF = -SdT - PdV + \mu dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$	(7.7)
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$	(7.8)

$U[P] \equiv H$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$	(7.9)
$dH = TdS + VdP + \mu dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$	(7.10)
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$	(7.11)

$U[\mu]$	S, V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu}$	(7.12)
$dU[\mu] = TdS - PdV - Nd\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu}$	(7.13)
	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,\mu}$	(7.14)
$U[T, P] \equiv G$	T, P	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$	(7.15)
$dG = -SdT + VdP + \mu dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}$	(7.16)
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}$	(7.17)
$U[T, \mu]$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$	(7.18)
$dU[T, \mu] = -SdT - PdV - Nd\mu$	T, μ	$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$	(7.19)
	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$	(7.20)
$U[P, \mu]$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu}$	(7.21)
$dU[P, \mu] = TdS + VdP + Nd\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu}$	(7.22)
	P, μ	$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu}$	(7.23)

7.2 Um diagrama mnemônico da termodinâmica

Um número das muitas relações de Maxwell pode ser relembrada convenientemente em termos de um diagrama mnemônico [1] simples.[2] Este diagrama, dado na fig. (7.1), consiste de um quadrado com setas apontando para cima ao longo das duas diagonais.

Os lados são são rotulados com os quatro potenciais termodinâmicos comuns, F, G, H, e U, em ordem alfabética no sentido horàrio em torno do diagrama, com o potencial de Helmholtz F no topo. Os dois cantos a esquerda estão

[1] Traduzido ao pé da letra, significa um diagrama fácil de conservar na memória

[2] Este diagrama foi apresentado pelo Professor Max Born em 1929 durante uma aula ouvida pelo Professor Tisza. Ela apareceu na literatura em paper por F. O. Koenig, *J. Chem. Phys.* **3**, 29 (1935) e **56**, 4556 (1972). Veja também L. T. Klauder, Am. Journ. Phys. **36**, 556 (19968), e um número de outras variantes apresentadas por uma sucessão de autores neste jornal.

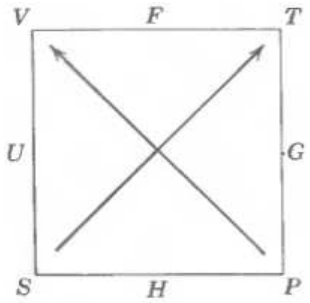


Figura 7.1: *O quadrado termodinâmico*

rotulados com os parâmetros extensivos V e S, e os cantos a direita estão rotulados com os parâmetros intensivos T e P. ("**V**alid **F**acts and **T**heoretical **U**nderstanding **G**enerate **S**olutions to **H**ard **P**roblems"sugere a sequência de rótulos.)

Cada dos quatro potenciais termodinâmicos aparecendo no quadrado é flanquado por suas variáveis independentes naturais. Assim U é uma função natural de V e S, F é uma função natural de V e T, e G é uma função natural de T e P. Cada dos potenciais também depende do número de moles, que não estão indicados explicitamente no diagrama.

Na expressão diferencial para cada dos potenciais, em termos das suas variáveis naturais (flanqueando), o sinal algébrico associado está indicado pela seta diagonal. Uma seta apontando para longe de uma variàvel natural implica um coeficiente negativo. Este esquema torna-se evidente pela inspeção do diagrama e de cada das seguintes equações:

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \tag{7.24}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \tag{7.25}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dN_k \tag{7.26}$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_k \mu_k dN_k \tag{7.27}$$

Finalmente as relações de Maxwell podem ser lidas do diagrama. então trataremos apenas com os cantos do diagrama. A rotulação dos quatro cantos do quadrado pode ser facilmente visto como sugestivo da relação

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \qquad (N_1, N_2, \cdots \text{constantes}) \tag{7.28}$$

Mentalmente girando o quadrado do seu lado, determinaremos, exatamente pela mesma construção

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (N_1, N_2, \cdots \text{constantes}) \tag{7.29}$$

O sinal menos nesta equação é para ser inferido da troca não simétrica das setas neste caso. As duas rotações restantes do quadrado fornecem as relações de Maxwell adicionais

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T \qquad (N_1, N_2, \cdots \text{constantes}) \tag{7.30}$$

e

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad (N_1, N_2, \cdots \text{constantes}) \tag{7.31}$$

Estas são as quatro relações de Maxwell mais úteis nas aplicações convencionais de termodinâmica.

O diagrama mnemônico pode ser adaptado a outros pares de variáveis diferentes do par S e V. Se estamos interessados nas transformações de Legendre tratando com S e N_j, o diagrama toma a forma mostrada na figura (7.2a). A seta conectando N_j e μ_j foi invertida com relação aquela anteriormente conectando V e P para levar em consideração o fato que μ_j é análogo à $-P$. As equações (7.4), (7.7), (7.13), e (7.19) podem ser lidas diretamente deste diagrama. Outros diagramas podem ser construidos de uma forma semelhante, como indicado no caso geral na figura (7.2b).

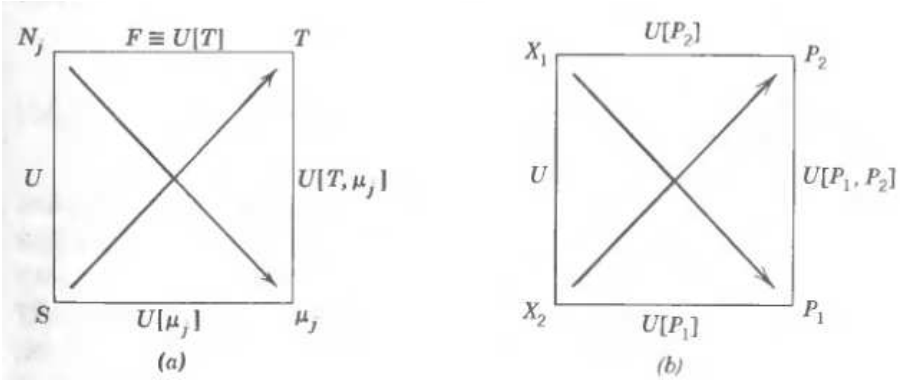


Figura 7.2:

PROBLEMAS

7.2-1. Na vizinhança imediata do estado T_0, v_0 o volume de um sistema particular de 1 mol é observado variar de acordo com a elação

$$v = v_0 + a(T - T_0) + b(P - P_0)$$

Calcule a transferência de calor dQ para o sistema se o volume molar é alterado por um pequeno incremento $dv = v - v_0$ a temperatura constante T_0.

Respoosta:

$$dQ = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dVT\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dV - \frac{aT}{b}dV$$

7.3 Um procedimento para a redução de derivadas em sistemas de uma componente

Nas aplicações práticas de termodinâmica a situação experimental a ser analisada frequentemente impõe uma derivada parcial a ser calculada. Por exemplo, podemos estar preocupados com a análise da variação da temperatura

que é exigida para manter o volume de um sistema de uma componente constante se a pressão é ligeiramente aumentada. Esta variação de temperatura é evidentemente

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} dP \tag{7.32}$$

e consequentemente estamos ionteressados em um cálculo da derivada $(\partial T/\partial P)_{V,N}$. Um número de problemas semelhantes serão considerados na seção (7.4). Uma característica geral das derivadas que aparecem neste modo é que eles provavelmente envolvem número de moles constante e que eles geralmente envolvem ambos parâmetros intensivos e extensivos. *De todas de tais derivadas, apenas três podem ser independentes, e qualquer derivada pode ser expressa em termos de um conjunto de três derivadas básicas, escolhidas arbitrariamente.* Este conjunto é concencionalmente escolhido como c_P, α, e κ_T.

A escolha de c_P, α, e κ_T é uma transformação para a representação de Gibbs, para as três segundas derivadas nesta representação são $\partial^2 g/\partial T^2$, $\partial^2 g/\partial T \partial P$, e $\partial^2 g/\partial P^2$. Estas derivadas são iguais, respectivamente, a $-c_P/T$, $v\alpha$, e $-v\kappa_T$. Para número de moles constante estas são as únicas segundas derivadas independentes.

Todas as primeiras derivadas (envolvendo ambos os parâmetros intensivos e extensivos) podem ser escritas em termos de segundas derivadas do potencial de Gibbs, dos quais vimos até agora que c_P, α, e κ_T constituem um conjunto completo independente (com número de moles constante).

O procedimento a ser seguido nesta “redução de derivadas"é, em princípio, direto. A entropia S necessita apenas ser trocada por $\partial G/\partial T$ e V deve ser trocada por $\partial G/\partial P$, portanto expressando a derivada original em termos de segundas derivadas de G com respeito a T e P. Na prática, este procedimento pode tornar-se de algum modo trabalhoso.

é essencial que o estudante de termodinâmica torne-se totalmente proficiente na “redução de derivadas". Para este propósito apresentamos uma receita passo-a-passo que executa a redução de qualquer derivada dada. Estudantes estão convidados a fazer bastante exercícios deste tipo de modo que o procedimento torne-se automàtico.

Considere uma derivada parcial envolvendo número de moles constante. é desejado expressar esta derivada em termos c_P, α, e κ_T. Primeiro relembremos as seguintes identidades que serão empregadas nas manipulações matemáticas (veja apêndice A).

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1/\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \tag{7.33}$$

e

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z / \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z \tag{7.34}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right) / \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \tag{7.35}$$

Os seguintes passos são então para serem executados na ordem:

1. **Se a derivada contém algum potencial, traga-os um por um para o numerador e eliminar pelo quadrado termodinâmico** (equações (7.24) até (7.27)).

Exemplo

Reduza a derivada $(\partial P/\partial U)_{G,N}$.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_{G,N} &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{G,N}\right]^{-1} \quad \text{(por 7.33)} \\
&= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{G,N} - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{G,N}\right]^{-1} \quad \text{(por 7.24)} \\
&= \left[-T\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{S,N} / \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{P,N} + P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{V,N} / \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{P,N}\right]^{-1} \quad \text{(por 7.35)} \\
&= \left[-T\frac{-S(\partial T/\partial P)_{S,N} + V}{-S(\partial T/\partial S)_{P,N}} + P\frac{-S(\partial T/\partial P)_{V,N} + V}{-S(\partial T/\partial V)_{P,N}}\right]^{-1} \quad \text{(por 7.26)}
\end{aligned}$$

A expressão restante não contém qualquer potencial mas pode envolver um número de derivadas. Escolha estas uma a uma e trate cada de acordo com o seguinte procedimento.

2. **Se a derivada contém o potencial químico, traga-o para o numerador e elimine-o por meio da relação de Gibbs-Duhem**, $d\mu = -sdT + vdP$.

Exemplo Reduza $(\partial\mu/\partial V)_{S,N}$.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}$$

3. **Se a derivada contém a entropia, traga-a para o numerador. Se uma das quatro relações de Maxwell do quadrado termodinâmico agora elimina a entropia, invoque-a. Se as relações de Maxwell não eliminam a entropia coloque ∂T sob ∂S (empregue a equação (7.34) com $w = T$). O numerador então será expresso como um dos calores específicos** (ou c_v ou c_P).

Exemplo

Considere a derivada $(\partial T/\partial P)_{S,N}$ aparecendo no exemplo do passo 1:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \quad \text{(por 7.35)} \\
&= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} / \frac{N}{T}c_P \quad \text{por 7.29)}
\end{aligned}$$

Exemplo

Considere a derivada $(\partial S/\partial V)_{P,N}$. A relação de maxwell daria $(\partial S/\partial V)_{P,N} = (\partial P/\partial T)_{S,N}$ (equação (7.28)), que não eliminaria a entropia. Portanto não invocaremos a relação de Maxwell mas escreveremos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N} = \frac{(\partial S/\partial T)_{P,N}}{(\partial V/\partial T)_{P,N}} = \frac{(N/T)c_P}{(\partial V/\partial T)_{P,N}} \qquad \text{(por 7.34)}$$

A derivada agora contém nenhum potencial e nem a entropia. Consequentemente contém apenas V, P, T (e N).

4. **Traga o volume para o numerador. As derivadas restantes serão expressas em termos de α e κ_T.**

Exemplo

Dado $(\partial T/\partial P)_{V,N}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} / \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\kappa_T}{\alpha} \qquad \text{(por 7.35)}$$

Exemplo

5. **A derivada originalmente dada tem agora sido expressa em termos das quatro quantidades c_v, c_P, α, e κ_T. O calor específico a volume constante é eliminado pela equação**

$$c_v = c_P - Tv\alpha^2/\kappa_T \tag{7.36}$$

Esta relação útil, que deveria ser memorizada, foi aludida na equação (3.75). O leitor deveria ser capaz de deduzir-la como um exercício (veja problema 7.3-2).

Este método de redução de derivadas pode ser aplicado a sistemas de multicomponentes bem como a sistemas de componentes simples, desde que os potenciais químicos μ_j não aparecem nas derivadas (pois a relação Gibbs–Duhem, que elimina o potencial químico para sistemas de componente simples, meramente introduz os potenciais químicos de outras componentes em sistemas de multicomponentes).

PROBLEMAS

7.3-1. Os termodinamicistas algumas vezes referem-se à "primeira equação TdS"e a "segunda equação TdS":

$$\begin{aligned} TdS &= Nc_v dT + (T\alpha/\kappa_T)dV \qquad (N\text{constante}) \\ TdS &= Nc_P dT - (Tv\alpha)dP \qquad (N\text{constante}) \end{aligned}$$

Deduza estas equações.

7.3-2 Mostre que a segunda equação no problema precedente leva diretamente à relação

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = c_P - Tv\alpha\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

e assim valide a equação (7.36).

7.3-3. Calcule $(\partial H/\partial V)_{T,N}$ em termos das quantidades padrões c_P, α, κ_T, T, e P.

Resposta:

$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,N} = (T\alpha - 1)/\kappa_T$

7.3-4. Reduza a derivada $(\partial v/\partial s)_P$.

7.3-5. Reduza a derivada $(\partial s/\partial f)_v$.

7.3-6. Reduza a derivada $(\partial s/\partial f)_P$.

7.3-7. Reduza a derivada $(\partial s/\partial v)_h$.

7.4 Algumas aplicações simples

Nesta seção indicaremos aplicações representativas das manipulações descritas na seção (7.3). Em cada caso a ser considerado primeiro apresentaremos o problema. Tipicamente, somos solicitados a determinar a variação em um parâmetro quando algum outro parâmetro é alterado. Assim, no caso mais simples, podemos ser solicitados a determinar o aumento na pressão de um sistema se sua temperatura é aumentada por ΔT, seu volume sendo mantido constante.

Nos exemplos a serem dados consideramos dois tipos de soluções. Primeiro, a solução direta que assume completo conhecimento da equação fundamental, e, segundo, a solução que pode ser obtida se c_P, α e κ_T são supostos conhecidos e se as variações nos parâmetros são pequenas.

Compressão adiabática

Considere um sistema de uma componente de alguma quantidade definida de matéria (caracterizada pelo número de moles N) contida dentro de uma parede adiabática. A temperatura e pressão iniciais do sistema são conhecidas. O sistema é comprimido quase-estaticamente de modo que a pressão aumenta de seu valor inicial P_i até algum valor final definido P_f. Tentaremos prever as variações nos vários parâmetros termodinâmicos (por exemplo, no volume, temperatura, energia interna, e potencial químico) do sistema.

A chave essencial para a análise do problema é o fato que para um processo quase-estático o vínculo adiabático implica constância da entropia. Este fato segue, naturalmente, da correspondência quase-estática $\delta Q = TdS$.

Consideramos em particular a variação na temperatura. Primeiro, suponha que a equação fundamental seja conhecida. Por diferenciação, podemos determinar as duas equações de estado $T = T(S, V, N)$ e $P = P(S, V, N)$. Conhecendo a temperatura e pressão iniciais, podemos portanto determinar o volume e entropia iniciais. A eliminação de V entre as duas equações de estado fornece a temperatura como uma função de S, P, e N. então, obviamente, '

$$\Delta T = T(S, P_f, N) - T(S, P_i, N) \tag{7.37}$$

Se a equação fundamental não é conhecida, mas c_P, α, e κ_T são dados, e se a variação da pressão é pequena, temos

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} dP \tag{7.38}$$

Pelo método da seção (7.3), então obtemos

$$dT = \frac{Tv\alpha}{c_P} dP \tag{7.39}$$

A variação no potencial químico pode ser encontrado de maneira semelhante. Assim, para uma pequena variação de pressão

$$\begin{aligned} d\mu &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N} dP & (7.40) \\ &= \left(v - \frac{sTv\alpha}{c_P}\right) dP & (7.41) \end{aligned}$$

A variação farcional no volume associada com uma compressão adiabática (infinitesimal) é caracterizada pela *compressibilidade adiabática* κ_S, anteriormente definida na equação (3.73). Foi alí afirmado que κ_S pode estar relacionado a κ_T, c_P, e α (equação (3.76), e (veja também problema 3.9-5), um exercício que é agora deixado para o leitor no problema 7.4-8.

Compressão isotérmica

Agora consideremos um sistema mantido a temperatura e número de moles constantes e comprimido quase-estaticamente de uma pressão inicial P_i até uma pressão final P_f. Podemos estar interessados na previsão da variação dos valores de U, S, V, e μ. Pela eliminação apropriada de variáveis entre a equação fundamental e as equações de estado, qualquer de tais parâmetros podem ser expressos em termos de T, P, e N, e a variação naquele parâmetro pode então ser calculada diretamente.

Para pequenas variações na pressão determinamos

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} dP & (7.42) \\ &= -\alpha V dP & (7.43) \end{aligned}$$

também

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,N} dP & (7.44) \\ &= (-T\alpha V + PV\kappa_T) dP & (7.45) \end{aligned}$$

e equações semelhantes existem para os outros parâmetros.

Podemos questionar sobre a quantidade total de calor que deve ser extraído do sistema pelo reservatório de calor a fim de manter o sistema a temperatura constante durante a compressão isotérmica. Primeiro, suponha que a equação fundamental seja conhecida. então

$$\Delta Q = T\Delta S = TS(T, P_f, N) - TS(T, P_i, N) \tag{7.46}$$

onde $S(U, V, N)$ é reexpresso como uma função de T, P, e N em uma forma padrão.

Se a equação fundamental não é conhecida consideramos uma compressão isotérmica infinitesimal, para a aqual temos, da equação (7.43)

$$\delta Q = -T\alpha V dP \tag{7.47}$$

Finalmente, suponha que a variação de pressão seja grande, mas que a equação fundamental não seja conhecida (de modo que a solução (7.46) não esteja disponível). Então, se α e V são conhecidos como funções de T e P, integramos a equação (7.47) a temperatura constante

$$\Delta Q = -T \int_{P_i}^{P_f} \alpha V dP \tag{7.48}$$

Esta solução deve ser equivalente aquela dada na equação (7.46).

Expansão livre

O terceiro processo que consideraremos é uma espansão livre (relembre os problemas 3.4-8 e 4.2-3). Os vínculos que exigem que o sistema tenha um volume V_i são subtamente relaxados, permitindo que o sistema se expanda para um volume V_f. Se o sistema é um gás (que, naturalmente, não precisa ser o caso), a espansão pode ser executada convenientemente confinando o gás em uma seção de um vasilhame rígido, a outra seção do mesmo é evacuada. Se o septo separando as seções é subtamente quebrado o gás espontaneamente expande-se para o volume total do vasilhame. Buscamos prever a variação na temperatura e nos vários outros parâmetros do sistema.

A energia interna total do sistema permanece constante durante a espansão livre. Nem calor nem trabalho são transferidos para o sistema por qualquer agente externo.

Se a temperatura é expressa em termos de U, V, e N, determinamos

$$T_f - T_i = T(U, V_f, N) - T(U, V_i, N) \tag{7.49}$$

Se a mudança de volume é pequena

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV \tag{7.50}$$

$$= \left(\frac{P}{Nc_v} - \frac{T\alpha}{Nc_v\kappa_T}\right) dV \tag{7.51}$$

Este processo, diferente dos dois anteriormente tratados, é essencialmente irreversível e não É quase-estático (problema 4.2-3).

Exemplo

Na prática o processo de interesse raramente é tão concisamente definido como aqueles já considerados. Nenhum parâmetro termodinâmico simples está apto a ser constante no processo. Cada vez mais tipicamente, medidas podem ser feitas da temperatura durante o surto de espansão do cilindro de uma máquina. A expansão não é isotérmica e nemé isentrópica, pois calor tende a fluir descontroladamente Através das paredes do cilindro. Contudo, a temperatura pode avaliada empiricamente como uma função do volume, e isto define o processo. várias outras

caracterizações de processos reais ocorrerão facilmente ao leitor, mas a metodologia geral está bem representada pelo seguinte exemplo particular.

N moles de um material são expandidos de V_1 a V_2 e a temperatura é observada diminuir de T_1 para T_2, caindo linearmente com o volume. Calcule o trabalho feito sobre o sistema e o calor transferido, expressando cada resultado em termos de integrais definidas das funções tabuladas c_P, α, e κ_T.

solução

Primeiro observemos que as funções tabuladas $c_P(T,P)$, $\alpha(T,P)$, $\kappa_T(T,P)$, e $v(T,P)$ são redundantes. As primeiras três funções implicam a última, como já foi mostrado no exemplo da seção (3.9).

Voltando ao problema enunciado, a equação do caminho no plano $T-V$ é

$$T = A + BV; \qquad A = (T_1V_2 - T_2V_1)/(V_2 - V_1); \qquad B = (T_2 - T_1)/(V_2 - V_1)$$

Além do mais, a pressão é conhecida em cada ponto sobre o caminho, para a função conhecida $v(T,P)$ pode ser invertida para expressar P como uma função de T e v, e daí de v somente

$$P = P(T,V) = P(A + BV, V)$$

O trabalho feito no processo é então

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P(A + BV, V)dV$$

Esta integral deve ser calculada numericamente, mas geralmente está bem dentro das capacidades de uma màquina como a mais modesta calculadora de mão programàvel.

O calor fornecido é calculado considerando S como uma função de T e V.

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \frac{N}{T}c_v dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \\ &= \left(\frac{Nc_P}{T} - \frac{V\alpha^2}{\kappa_T}\right)dT + \frac{\alpha}{\kappa_T}dV \end{aligned}$$

Mas sobre o caminho, $dT = BdV$, de modo que

$$dS = \left(NB\frac{c_P}{T} - \frac{BV\alpha^2}{\kappa_T} + \frac{\alpha}{\kappa_T}\right)dV$$

Assim o calor fornecido é

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} \left[NBc_P - (A + BV)(BV\alpha - 1)\alpha/\kappa_T\right] dV$$

Novamente os fatores na integral devem ser calculados nos valores apropriados de P e T correspondendo ao ponto V sobre o caminho, e a integral sobre V deve então ser executada numericamente.

é, com frequência, conveniente aproximar os dados fornecidos por expressões polinomiais na região de interesse; numerosos pacotes de programas de computador para tais “ajustes"estão disponíveis. Então as integrais podem ser calculadas ou numericamente ou analiticamente.

Exemplo

No plano $P - v$ de uma substância particular, dois estados, A e D, são definidos por

$$P_A = 10^5 \text{Pa} \qquad v_A = 2 \times 10^{-2} \text{m}^3/\text{mole}$$
$$P_D = 10^4 \text{Pa} \qquad v_D = 10^{-1} \text{m}^3/\text{mole}$$

é também determinado que $T_A = 350.9$ K. Se 1 mol desta substância está inicialmente no estado A, e se um reservatório térmico na temperatura de 150 K está disponível, quanto trabalho pode ser liberado para uma fonte reversível em um processo que deixa o sistema no estado D?

Os seguintes dados são disponíveis. As adiabáticas do sistema são da forma

$$Pv^2 = \text{constante} \qquad (\text{para } s = \text{ constante}$$

Medidas de c_P e α são conhecidas apenas na pressão de 10^5 Pa.

$$c_P = Bv^{2/3} \qquad (\text{para } P = 10^5)$$
$$B = 10^{8/3} = 464.2 \text{J/m}^2\text{K}$$
$$\alpha = 3/T \qquad (\text{para } P = 10^5 \text{ Pa})$$

e nenhuma medida de κ_T está disponível.

O leitor é fortemente convidado a analisar este problema independentemente antes de ler a solução seguinte.

solução

A fim de estimar o trabalho máximo que pode ser liberado em um processo reversível $A \to B$ é necessário apenas conhecer $u_D - u_A$ e $s_D - s_A$.

A curva adiabática que passa Através do estado D é descrita por $Pv^2 = 10^2$ Pa·m^6; ela intercepta a curva isobàrica $P = 10^5$ Pa em um ponto C para o qual

$$P_C = 10^5 \text{ Pa} \qquad v_c = 10^{-3/2} \text{ m}^3 = 3.16 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

Como um processo quase-estático de dois passos ligando A e D escolhemos o processo isobárico $A \to C$ seguido pelo processo isentrópico $C \to D$. Considerando estes dois processos por sua vez procuramos calcular primeiro $u_C - u_A$ e $s_C - S_A$ e então $u_D - u_C$ e $s_D - s_C$, produzindo finalmente $u_D - u_A$ e $s_D - s_A$.

Primeiro consideremos o processo isobárico $A \to C$.

$$du = Tds - Pdv = \left(\frac{c_P}{v\alpha} - P\right) dv = \left(\frac{1}{3} B v^{-1/3} T - P_A\right) dv$$

não podemos integrar isto diretamente pois não conhecemos ainda $T(v)$ ao longo da curva isobàrica. Para calcular $T(v)$ escrevemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{v\alpha} = \frac{T}{3v} \qquad \text{(para } P = P_A$$

ou integrando

$$\ln\left(\frac{T}{T_A}\right) = \frac{1}{3}\ln\left(\frac{v}{v_A}\right)$$

e

$$T = 350.9 \times (50v)^{1/3} \qquad \text{(sobre a curva isobàrica } P = 10^5 \text{ Pa)}$$

Retornando agora ao cálculo de $u_C - u_A$

$$du = \left[\frac{1}{3}B \times 350.9 \times (50)^{1/3} - 10^5\right] dv \simeq 10^5 dv$$

ou

$$u_C - u_A = 10^5 \times (v_C - v_A) = 1.16 \times 10^3 \text{ J}$$

Agora determinamos a diferença $u_D - u_C$. Ao longo da curva adiaàtica temos

$$u_D - u_C = -\int_{v_C}^{v_D} P dv = -10^2 \int_{v_C}^{v_D} \frac{dv}{v^2} = 10^2[v_D^{-1} - v_C^{-1}] = -2.16 \times 10^3 \text{ J}$$

Finalmente, então, temos a diferença de energia exigida

$$u_D - u_A = -10^3 \text{ J}$$

Agora voltemos nossa atenção para a diferença de entropia $s_D - s_A = s_C - s_A$. Ao longo da curva isobàrica AC

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P dv = \frac{c_P}{Tv\alpha} dv = \frac{1}{3} B v^{-1/3} dv$$

e

$$s_D - s_A = s_C - s_A = \frac{1}{2}B[v_C^{2/3} - v_A^{2/3}] = 6.1 \text{ j/K}$$

Conhecendo Δu e Δs para o processo, voltamos ao problema de liberar trabalho máximo. O aumento na entropia do sistema permite-nos extrair energia do reservatório térmico.

$$(-Q_{res}) = T_{res}\Delta s = 150 \times 6.1 = 916 \text{ J}$$

A energia total que pode então ser liberada para a fonte reversível de trabalho é $(-\Delta u) + (-Q_{res})$, ou

$$\text{trabalho liberado} = 1.92 \times 10^3 \text{ J}$$

PROBLEMAS

7.4-1. Em uma análise de um experimento Joule-Thomson pode ser dado os volumes molares inicial e final do gás, em vez das pressões inicial e final. Expresse a derivada $(\partial T/\partial v)_h$ em termos de c_P, α, e κ_T.

7.4-2. O módulo do núcleo adiabático é definido por

$$\beta_S = -v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}$$

Expresse esta quantidade em termos de c_P, c_v, α, e κ_T (não elimina c_P). Qual É a relação de seu resultado com a identidade $\kappa_s/\kappa_T = c_v/c_P$ (relembre o problema 3.9-5)?

7.4-3 Calcule a variação da temperatura em uma espansão livre infinitesimal de um gás ideal simples (equação 7.51). Este resultado também vale se a mudança no volume é comparàvel ao volume inicial? Você pode fornecer um argumento mais geral para um gás ideal simples, que não seja baseado na equação 7.51?

7.4-4. Mostre que a equação (7.46) pode ser escrita como

$$Q = U_f[P,\mu] - U_i[P,\mu]$$

de modo que $U[P,\mu]$ pode ser interpretado como um "potencial para calor a T e N constantes".

7.4-5. Um decréscimo de 1% no volume de um sistema é executado adiabaticamente. Determine a variação no potencial químico em termos de c_P, α, e κ_T (e as funções de estado P, T, u, v, s, etc).

7.4-6. Dois moles de um gás imperfeito ocupam um volume de 1 litro e estão a temperatura de 100 K e uma pressão de 2 MPa. O gás é permitido expandir-se livremente em um volume adicional, inicialmente evacuado, de 10 cm^3. Determine a variação na entalpia.

Nas condições iniciais $c_P = 0.8$ J/mol$cdot$K, $\kappa_T = 3 \times 10{-}6$ Pa$^-1$, e $\alpha = 0.002$ K^{-1}.

resposta:

$$\Delta H = \left[\frac{P - (c_P - Pv\alpha)}{(c_P\kappa_T - Tv\alpha^2)}\right]\Delta v = 15 \text{ J}$$

7.4-7. Mostre que $\partial c_v/\partial v)_T = T(\partial^2 P/\partial T^2)_v$ e calcule esta quantidade para um sistema obedecendo a equação de estado de van der Waals.

7.4-8. Mostre que

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -Tv\left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P\right]$$

Calcule esta quantidade para um sistema obedecendo a equação de estado

$$P\left(v + \frac{A}{T^2}\right) = RT$$

7.4-9. Um mol do sistema do problema 7.4-8 é expandido isotermicamente de uma pressão inicial P_0 até uma pressão final P_f. Calcule o fluxo de calor para o sistema neste processo.

Resposta

$$Q = -RT\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) - 2A(P_f - P_i)/T^2$$

7.4-10. Um sistema obedece a equação de estado de van der Waals. Um mol deste sistema é expandido isotermicamente na temperatura T de um volume inicial v_0 para um volume final v_f. Determine a transferência de calor para o sistema nesta espansão.

7.4-11. Dois moles de O_2 estão inicialmente em uma pressão de 10^5 Pa e uma temperatura de)^o C. Uma compressão adiabática é executada para a temperatura final de 300^o C. Determine a pressão final integrando a equação (7.39). Suponha que O_2 é um gás ideal simples com uma capacidade molar específica c_P que pode ser representada por

$$c_P = 26.20 + 11.49 \times 10{-}3T - 3.223 \times 10^{-6}T^2$$

onde c_P está em J/mol e T está em kelvin.

Resposta

$$P_f \simeq 15 \times 10^5 \text{ Pa}$$

7.4-12. Uma esfera de rolamento de massa 10 g ajusta-se em um tubo de vidro vertical área de seção reta de 2 cm^2. A base do tubo está conectada a um vasilhame de volume igual a 5 litros, preenchido com oxigênio a temperatura de 30^{o}C. O topo do tubo está aberto para a atmosfera, que está em uma pressão de 10^5 Pa e uma temperatura de 30^o C. Qual é o período de ocilação vertical da bola? Suponha que as compressões e expansões do oxigênio sejam lentas o suficiente para serem essencialmente quase-estáticas porém ràpidas o suficiente para serem adiabáticas. Suponha que O_2 é um gás ideal simples com uma capacidade calorífica molar como dado no problema 7.4-11.

7.4-13. Calcule a variação da energia interna molar em um processo de estrangulamento no qual a variação de pressão é dP, expressando o resultado em termos de parâmetros padrões.

7.4-14. Supondo que um gás sofre uma espansão livre e que a temperatura é encontrada variar por dT, calcule a diferença dP entre as pressões inicial e final.

7.4-15. Um mol de fluido ideal de van der Waals está contido em um vasilhame de volume V_i em uma temperatura T_i. Uma válvula é aberta, permitindo o fluido expandir-se em um vaso inicialmente evacuado, de modo que o volume final é V_f. As paredes dos vasos são adiabáticas. Determine a temperatura final T_f.

Calcule seu resultado para $V_i = 2 \times 10^{-3}$ m^3, $V_f = 5 \times 10^{-3}$ m^3, $N = 1$, $T_i = 300$ K, e as constantes de van der Waals são com,o aquelas do argônio Ttabela (3.1)). Qual é a pressão inicial do gás.

7.4-16. Suponha a espansão do fluido ideal de van der Waals do problema 7.4-15 é levado quase-estaticamente e adiabaticamente, novamente determine a temperatura final T_f.

Calcule seu resultado com os dados numéricos especificados no problema 7.4-15.

7.4-17. Observa-se que um descréscimo adiabático de 1% no volume molar produz um variação particular no potencial químico μ. Que porcentagem de variação no volume molar, executado isotermicamente, produz a mesma variação em μ?

7.4-18. Um cilindro é ajustado com um pistão, e o cilindro contém gás hélio. Os lados do cilindro são adiabáticos, impermeáveis, e rígidos, mas a base do cilindro é termicamente condutora, permeável ao hélio, e rígida. Através desta parede permeável o sistema está em contato com um reservatório de temperatura T e μ_{He} constantes (o potencial químico do He). Calcule a compressibilidade do sistema $[-(1/V)(dV/dP)]$ em termos das propriedades do hélio (c_P, v, α, κ_T, etc) e daí mostre que esta compressibilidade diverge. Discuta a razão física desta divergência.

7.4-19. O cilindro do problema 7.4-18 está inicialmente preenchido com $\frac{1}{10}$ mol de Ne. Suponha que ambos, He e Ne, sejam gases ideais monoatômicos. A base do cilindro é novamente permeável ao He, mas não ao Ne. Calcule a pressão no cilindro e a compressibilidade $(-1/V)(dV/dP)$ como função de T, V, e μ_{He}.

Sugestão: Relembre os problemas 5.3-1, 5.3-10, e 6.2-3.

7.4-20. Um sistema é composto de 1 mol de uma substância particular. No plano $P-v$ dois estados (A e B) estão sobre os locais $Pv^2 =$ constante, de modo que $P_A v_A^2 = P_B v_B^2$. As seguintes propriedades do sistema foi medido ao longo destes locais: $c_P = Cv^2$, $\alpha = D/v$, e $\kappa_T = Ev$, onde C, D, e E são constantes. Calcule a temperatura T_B em termos de T_A, P_A, v_A, v_B, e as constantes C, D, e E.

Resposta

$$T_B = T_A + (v_B - v_A)/D + 2EP_A v_A^2 D^{-1} \ln(v_B/v_A)$$

7.4-21. Um sistema é composto de 1 mol de uma substância particular. Dois estados termodinâmicos, designados como A e B, estão sobre a curva $Pv^2 =$ constante. A seguintes propriedades do sistema foram medidos *ao longo desta curva*: $c_P = Cv$, $\alpha = D/v^2$, e $\kappa_T = Ev$, onde C, D, e E são constantes. Calcule a diferença na energia molar $(u_B - u_A)$ em termos de T_A, P_A, v_A, v_B e as constantes C, D e E.

7.4-22. A capacidade calorífica a volume constante de um sistema simples particular é

$$c_v = AT^3 \qquad (A = \text{ constante})$$

Além do mais a equação de estado é conhecida ser da forma

$$(v - v_0)P = B(T)$$

onde $B(T)$ é uma função não especificada de T. Calcule a forma funcional permissível de $B(T)$.

Em termos das constantes indeterminadas aparecendo em sua representação funcional $B(T)$, calcule α, c_P, e κ_T como funções de T e v.

Sugestão: Examine a derivada $\partial^2 s/\partial T \partial v$.

Resposta

$$c_P = AT^3 + (T^3/DT + E), \text{ onde } D \text{ e } E \text{ são constantes.}$$

7.4-23. Um sistema é expandido ao longo de uma linha reta no plano $P - v$, do estado inicial (P_0, v_0) ao estado final (P_f, v_f). Calcule o calor transferido por mol para o sistema neste processo. é suposto que α, κ_T, e c_P são conhecidos somente ao longo da curva isocórica $v = v_0$ e da curva isobàrica $P = P_f$; de fato é suficiente especificar que a quantidade $(c_v \kappa_T/\alpha)$ tem o valor AP sobre a curva isocórica $v = v_0$, e a quantidade $(c_P/v\alpha)$ tem o valor Bv sobre a curva isobàrica $P = P_f$, onde A e B são constantes conhecidas. Isto é

$$\begin{aligned} \frac{c_v \kappa_T}{\alpha} &= AP \qquad (\text{para } v = v_0) \\ \frac{c_P}{v\alpha} &= Bv \qquad (\text{para } P = P_f) \end{aligned}$$

Resposta

$$Q = \frac{1}{2}A(P_f^2 - P_0^2) + \frac{1}{2}B(v_f^2 - v_0^2) + \frac{1}{2}(P_0 - P_f)(v_f - v_0)$$

7.4-24. Um gás não ideal sofre um processo de estrangulamento (isto é uma espansão de Joule-Thomson) de uma pressão não inicial P_0 a uma pressão final P_f. A temperatura inicial é T_0 e o volume molar inicial é v_0. Calcule a temperatura final T_f se é dado que

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{A}{v^2} \quad \text{ao longo da isoterma} T = T_0 \quad A > 0 \\ \alpha &= \alpha_0 \quad \text{ao longo da isoterma} T = T_0 \\ &\text{e} \\ c_P &= c_P^0 \quad \text{ao longo da curva isobarica} P = P_f \end{aligned}$$

Qual é a condição sobre T_0 a fim de que a temperatura seja abaixada pela espansão.

7.5 Generalizações: Sistemas magnéticas

Para outros sistemas, além de sistemas simples, existe um completo paralelismo para o formalismo de transformação de Legendre, das relações de Maxwell, e da redução das derivadas pelo quadrado mnemônico.

A equação fundamental de um sistema magnético é da forma (relembre a seção (3.8) e apêndice B)

$$U = U(S, V, I, N) \tag{7.52}$$

As transformações de Legendre com respeito a S, V, e N simplesmente retém o momento magnético I como um parâmetro. Assim a entalpia é uma função de S, P, I, e N.

$$H \equiv U[P] = U + PV = H(S, P, I, N) \tag{7.53}$$

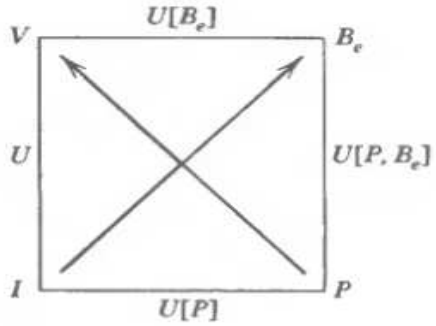
Uma transformação análoga pode ser feita com respeito a coordenada magnética

$$U[B_e] = U - B_e I \tag{7.54}$$

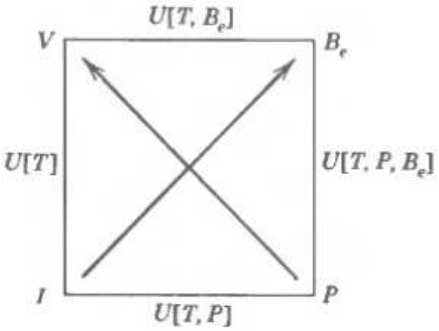
e este potencial é uma função de S, V, B_e, e N. A condição de equilíbrio para um sistema a campo externo constante é que este potencial seja mínimo.

vários outros potenciais resultam de múltiplas transformações de Legendre como esquematizado nos quadrados mnemônicos da figura (7.3). As relações de Maxwell e as relações entre potenciais podem ser lidas destes quadrados em uma forma completamente direta.

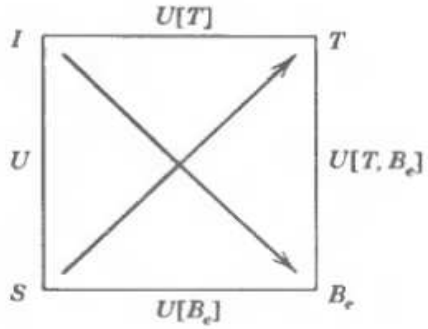
$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{S,P} &= \left(\frac{\partial B_e}{\partial P}\right)_{S,I} \\ \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{S,B_e} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial B_e}\right)_{S,P}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial B_e}{\partial P}\right)_{T,I} \\ \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{T,B_e} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial B_e}\right)_{T,P}\end{aligned}$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial I}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial B_e}{\partial T}\right)_{V,I}$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial I}\right)_{V,S} = -\left(\frac{\partial V}{\partial B_e}\right)_{V,I}$$



A "entalpia magnética"$U[P, B_e] \equiv U + PV - B_e I$ é um potencial interessante e útil. é mínimo para sistemas mantidos a pressão constante e campo externo constante. Além do mais, como na equação (6.29) para a entalpia, $dU[P, B_e] = TdS = dQ$ a P, B_e, N constanteas. Assim a entalpia magnética $U[P, B_e]$ age como um "potencial para calor"para sistemas mantidos a pressão e campo magnético constantes.

Exemplo

Um material particular obedece a equação fundamental do "modelo paramagnético"(equação (3.66)), com $T_0 = 200$ K e $I_0^2/2R = 10$ Tesla^2 K/m^{2}J. Dois moles deste material são mantidos a pressão constantes e campo externo $B_e = 0.2$ Tesla (ou 200 gauss), e o sistema é aquecido de uma temperatura inicial de 5 K a uma temperatura final de 10 K. Qual é o calor fornecido ao sistema?

Solução:

O calor fornecido é a variação na "entalpia magnética"$U[P, B_e]$. Para um sistema no qual a relação fundamental é independente de volume, $P \equiv \partial U/\partial V = 0$, de modo que $U[P, B_e]$ degenera para $U - B_e I = U[B_E]$. Além do mais para o modelo paramagnético (equação (3.66)), $U = NRT$ e $I = (NI_0^2/2RT)B - e$, de modo que $U[P, B_e] = U[B_e] = NRT - (NI_0^2/2RT)B_e^2$. Assim

$$\begin{aligned} Q &= N\left[R\Delta T - \frac{I_0^2}{2R}B_e^2\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right] \\ &= 2[8.314 \times 5 + 10 \times 0.04 \times 0.1]\text{J} = 83.22\text{J} \end{aligned}$$

(Observe que a contribuição magnética, aparecendo do segundo termo, é pequena comparada com a contribuição do primeiro termo não magnético; na realidade a contribuição não magnética para a capacidade calorífica de sólidos reais cai rapidamente a baixas temperaturas e seria comparavelmente pequena. Relembre o problema 3.9-6.)

PROBLEMAS

7.5-1. Calcule o "potencial de Gibbs magnético"$U[T, B_e]$ para o modelo paramagnético de equação (3.66). Corrobore que a derivada deste potencial com respeito a B_e a T conjstante tem seu próprio valor.

7.5-2. Repita o problema 7.5-1 para o sistema com a equação fundamental dada no problema 3.8-2.

Resposta

$$U[T, B_e] = \frac{1}{2} N \frac{\chi}{\mu_0} B_e^2 - \frac{1}{2} NRT \ln(k_B T / 2\varepsilon)$$

7.5-3. Calcule $(\partial I / \partial T)_s$ para o modelo paramagnético da equação (3.66). Também calcule $(\partial / \partial B_e)_I$. Qual é a relação entre estas derivadas, quando lidas do quadrado mnemônico?

7.5-4. Mostre que

$$C_{B_e} - C_I = \frac{\mu_0^2 T}{\chi_T^2} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{B_e}$$

e

$$\frac{C_{B_e}}{CV_I} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \tag{7.55}$$

onde C_{B-e} e C_I são as capacidades caloríficas e χ_T e χ_S são as susceptibilidades: $\chi_T \equiv \mu_0 (\partial I / \partial B_e)_T$

Capítulo 8

ESTABILIDADE DE SISTEMAS TERMODINÂMICOS

8.1 Estabilidade intrínseca de sistemas termodinâmicos

O princípio básico de extremo da termodinâmica implica tanto que $dS = 0$ e que $d^2S < 0$, a primeira destas condições afirmando que a entropia é um extremo e a segunda afirmando que o extremo é, em particular, um máximo. não exploramos ainda completamente a segunda condição, que determina a *estabilidade* dos estados de equilíbrio previstos. De maneira semelhante, em mecânica clássica o equilíbrio estável de um pêndulo rígido está na posição de mínimo da energia potencial. Um assim chamado "equilíbrio instável"existe no ponto invertido onde a energia potencial é máxima.

considerações de estabilidade levam a algumas das previsões mais interessantes e significativas na termodinâmica. Neste capítulo investigaremos as condições sob as quais um sistema é estável. No capítulo 9 consideraremos transições de fase, que são as consequências da estabilidade.

Considere dois subsistemas idênticos, cada com uma equação fundamental $S = S(U, V, N)$, separados por uma parede totalmente restritiva. DSuponha que a dependência de S com U seja qualitativamente como esquematizado na fig. (8.1). Se fossemos remover uma quantidade de energia ΔU do primeiro subsistema e transferir para o segundo subsistema a entropia total variaria de seu valor inicial de $2S(U, V, N)$ para $S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$. Com a forma da curva mostrada na igura a entropia resultante seria maior que a entropia inicial! Se o vínculo adiabático fosse remoovido em tal sistema energia fluiria espontaneamente Através da parede; um subsistema desse modo aumentaria sua energia (e sua temperatura) as custas do outro. Mesmo dentro de um subsistema o sistema acharia vantajoso transferir energia de uma região para outra, desenvolvendo inomogeneidades internas. Tal perda de homogeneidade é a indução de uma transição de fase.

E evidente da fig. (8.1) que a condição de estabilidade é a *concavidade* da entropia[1].

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N) \qquad \text{(para todo } \Delta) \tag{8.1}$$

[1] R. B. Giffiths, *J. Math. Phys*. **5**, 1215 (1964). L. Galgani e A. Scotti, Physica **40**, 150 (1968); **42**, 242 (1969); Pure and Appl. Chem. **22**, 229 (1970).

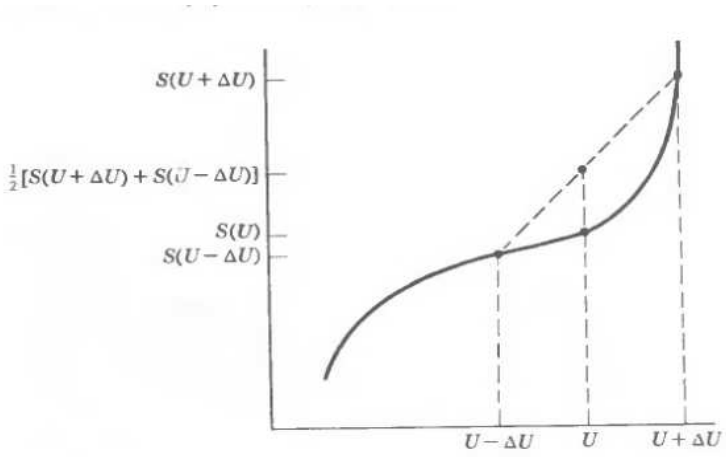


Figura 8.1: *Para uma relação fundamental convexa, como mostrado, a entropia média é aumentada pela transferência de energia entre dois subsistemas; tal sistema é instável.*

Para $\Delta U \to 0$ esta condição reduz-se a sua forma diferencial

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0 \tag{8.2}$$

Contudo, esta forma diferencial é menos restritiva que a condição de concavidade (8.1), que deve manter-se válida para todo ΔU em vez de apenas para $\Delta U \to 0$.

é evidente que as mesmas considerações aplicam-se a transferência de volume

$$S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \tag{8.3}$$

ou na forma diferencial

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0 \tag{8.4}$$

Uma equação fundamental que não satisfaz as condições de concavidade deve ser obtida de um cálculo mecânico-estatístico ou da extrapolação de dados experimentais. A equação fundamental termodinâmica estável é então obtida desta “equação fundamental subjacente"pela construção mostrada na figura (8.2). A família de linhas tangentes que estão em toda parte *acima* da curva (as tangentes superiores) são desenhdas; *a equação termodinâmica fundamental é o envelope destas linhas tangentes superiores*.

Na figura (8.2) a porção $BCDEF$ da relação fundamental subjacente é instável e é trocada pela linha reta BHF. Deveria ser observado que apenas a porção CDE falha ao satisfazer a forma diferencial (ou “local") da condição de estabilidade (8.2), enquanto a porção inteira $BCDEF$ viola a forma global (8.1). A porção da curva BC e EF são ditas serem “localmente estáveis"porém “globalmente instàveis".

Um ponto sobre uma porção reta (BHF na figura (8.2)) da relação fundamental corresponde a separação da fase em que parte do sistema está no estado B e parte está no estado F, como veremos em algum detalhe no capítulo 9.

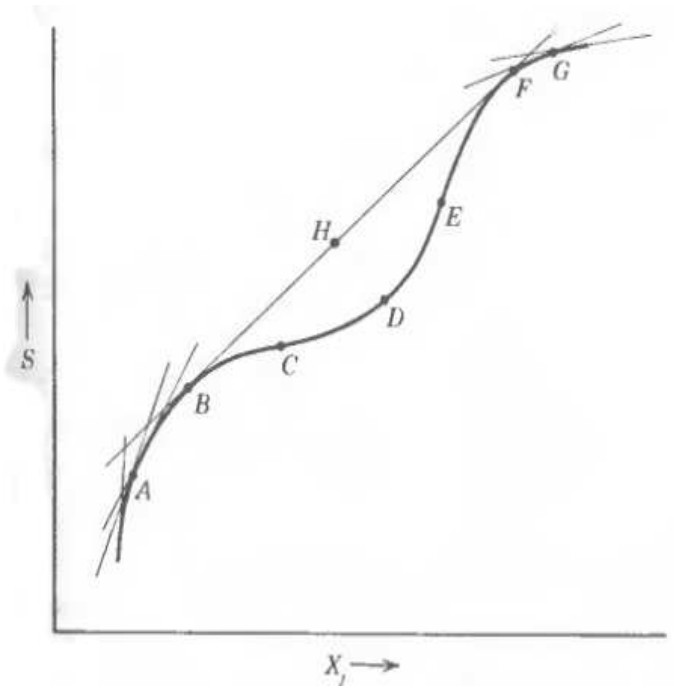


Figura 8.2:

No subespaço $S - U - V$ tri-dimensional a condição global de estabilidade exige que a superfície de entropia $S(U, V, ...)$ está em toda parte abaixo de seus *planos* tangentes. Isto é, para ΔU e ΔV

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \tag{8.5}$$

da qual as equações (8.2) e (8.4) novamente seguem, bem como a exiência adicional (veja problema 8.1-1) que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0 \tag{8.6}$$

Logo obteremos esta equação por um método alternativo, aplicando o análogo da condição de curvatura simples 8.2 para a transformada de Legendre da entropia.

Para recapitular, estabilidade exige que a superfície de entropia esteja em toda parte abaixo de sua família de planos tangentes. As condições de locais de estabilidade são condições mais fracas. Elas exigem não apenas que $(\partial^2 S/\partial U^2)_{V,N}$ e $(\partial^2 S/\partial V^2)_{U,N}$ será negativo, mas que $[(\partial^2 S/\partial U^2)(\partial^2 S/\partial V^2)] - (\partial^2 S/\partial U \partial V)^2$ deve ser positivo. A condição $\partial^2 S/\partial U^2 \leq 0$ assegura que a curva de interseção da superfície de entropia com o plano de V constante (passando Através do ponto de equilíbrio) possui curvatura negativa. A condição $\partial^2 S/\partial V^2 < 0$ similarmente assegura que a curva de interseção da superfície de entropia com o plano de U constante terá curvatura negativa. Estas duas "curvaturas parciais"não são suficientes para assegurar concavidade, pois a superfície poderia ser "acanalada"curvando para baixo ao longo das quartas direções $\pm U$ e $\pm V$, mas curvando-se para cima ao longo das direções diagonais (entre os eixos U e V). é esta estrutura acanalada que é proibida pelo terceiro critério de estabilidade diferencial (8.6).

Em termos físicos as condições de estabilidade local assegura que inomogeneidade ou de u ou de v separadamente não aumenta a entropia, e também que uma inomogeneidade acoplada de u e v juntos não aumenta a entropia.

Para sistemas magnéticos relações análogas valem, com o momento magnético trocando o volume[2]

Antes de voltar as implicações físicas completas destas condições de estabilidade é útil primeiro (seção (8.2)) considerar seus análogos para outros potenciais termodinâmicos. Aqui discutiremos apenas as desigualdades mais facilmente interpretadas (seção (8.3)), que sugerem o tipo de informação posterior a ser inferida de todas as condições de estabilidade. A equação (8.2) exige que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} - \frac{1}{NT^2 c_v} \leq 0 \tag{8.7}$$

daí a *capacidade calorífica molar deve ser positiva em um sistema estável*. As condições de estabilidade restantes colocarão restrições análogas sobre outros observàveis fisicamente relevantes.

Finalmente, e em resumo, em um espaço termodinâmico $r+2$ dimensional $(S, X_0, X_1, \cdots, X_r)$ *a estabilidade exige que a hiper-superfície de entropia esteja em toda parte abaixo de sua família de hiper-planos tangentes.*

PROBLEMAS

8.1-1. Para estabelecer a desigualdade (8.6) expandimos o lado esquerdo de (8.5) em uma série de Taylor até segunda ordem em ΔU e ΔV. Mostre que isto leva à condição

$$S_{UU}(\Delta U)^2 + 2S_{UV}\Delta U \Delta V + S_{VV}(\Delta V)^2 \leq 0$$

Relembrando que $S_{UU} \equiv \partial^2 S/\partial U^2 \leq 0$, mostre que isto pode ser escrito na forma

$$(S_{UU}\Delta U + S_{UV}\Delta V)^2 + (S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2)(\Delta V)^2 \geq 0$$

e que esta condição por sua vez leva a equação (8.6).

8.1-2. Considere a equação fundamental de um gás ideal monoatômico e mostre que S pode ser uma função côncava de U e V, e também de N.

8.2 Condições de estabilidade para potenciais termodinâmicos

A reformulação do critério de estabilidade na representação da energia exige apenas uma transcrição direta de linguagem. Embora a entropia seja máxima, a energia é mínima; assim a concavidade da superfície de entropia é trocada pela *convexiade* da superfície energia.

A superfície energia estável está *acima* seus planos tangentes

$$U(S+\Delta S, V+\Delta V, N) + U(S-\Delta S, V-\Delta V, N) \geq 2U(S,V,N) \tag{8.8}$$

[2]R. B. Griffiths, *J. Math. Phys.* **5**, 1215 (1964).

As condições locais de convexidade tornam-se

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0 \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0 \tag{8.9}$$

e para variações cooperativas de S e V

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \geq 0 \tag{8.10}$$

Este resultado pode ser estendido facilmente às transformações de Legendre da energia, ou da entropia. Primeiro relembre as propeidades das transformações de Legendre (equação (5.31))

$$P = \frac{\partial U}{\partial X} \qquad \text{e} \qquad X = -\frac{\partial U[P]}{\partial P} \tag{8.11}$$

portanto

$$\frac{\partial X}{\partial P} = -\frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2} = \frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}} \tag{8.12}$$

Segue disso que o sinal de $\partial^2 U[P]/\partial P^2$ é o negativo do sinal de $\partial^2 U/\partial X^2$. *Se U é uma função convexa de X então $U[P]$ é uma função côncava de P.* Segue que o potencial de Helmholtz é uma função côncava da temperatura e uma função convexa do volume

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0 \tag{8.13}$$

A entalpia é uma função convexa da entropia e uma função côncava da pressão

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} \leq 0 \tag{8.14}$$

O potencial de Gibbs é uma função côncava de ambos a temperatura e pressão

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0 \tag{8.15}$$

Em resumo, para N constante os *potenciais termodinâmicos* (a energia e suas transformações de Legendre) *são funções convexas de suas variáveis extensivas e funções côncavas de suas variáveis intensivas*. Similarmente para N constante as funções de Massieu (a entropia e suas transformações de Legendre) *são funções côncavas de suas variáveis extensivas e funções convexas de suas variáveis intensivas.*

PROBLEMAS

8.2-1. a) Mostre que na região $X > 0$ a função $Y = X^n$ é côncava para $0 < n < 1$ e convexo para $n < 0$ ou $n > 1$.

As seguintes quatro equações são asseguradas serem equações fundamentais de sistema físicos.

(b) $F = A\left(\frac{N^5 T}{V^3}\right)^{\frac{1}{2}}$

(c) $G = BT^{\frac{1}{2}}P^2 N$

(d) $H = \frac{CS^2 P^{\frac{1}{2}}}{N}$

(e) $U = D\left(\frac{S^3 V^4}{N^5}\right)^{\frac{1}{2}}$

Qual destas equações viola o critério de estabilidade? Suponha A, B, C, e D sejam constantes positivas. Relembre a “condição de acanalamento"(equação (8.10)).

8.2-2. Prove que

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}}$$

Sugestão: Observe que $(\partial^2 F/\partial V^2)_T = -(\partial P/\partial V)_T$, e considere P formalmente como sendo uma função de S e V.

Esta identidade coloca uma perspectiva interessante sobre o formalismo. A quantidade no numerador, sendo positivo, assegura que a superfície de energia está acima de seus planos tangentes locais (relembre a discussão de “acanalamento"após a equação (8.6)). A condição de curvatura primária sobre F, ao longo do eixo V, é redudante com a condição de “acanalamento"sobre U. *Apenas as condições de curvatura primária necessitam ser invocadas se todos os potenciais são considerados*.

8.2-3. Mostre que a estabilidade exige as equações (8.15) e

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) \geq 0$$

(Relembre o problema 8.1-1.)

8.3 Consequências físicas da estabilidade

Retornamos finalmente para uma interpretação direta do critério de estabilidade local em termos de limitações sobre os sinais de quantidades tais como c_v, c_P, α, e κ_T. A primeira de tais inferências foi obtida nas equações (8.2) ou (8.7), onde encontramos que $c_v \geq 0$. Similarmente, a convexidade do potencial de Helmholtz com respeito ao volume fornece

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} \geq 0 \tag{8.16}$$

ou

$$\kappa_T > 0 \tag{8.17}$$

O fato que ambos c_v e κ_T são positivos (equações (8.7) e (8.17)) possui implicações adicionais que tornam evidente quando relembramos as identidades do problema 3.9-5

$$c_P - c_v = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \tag{8.18}$$

e

$$\frac{\kappa_s}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_P} \tag{8.19}$$

Destes segue que a estabiliade exige

$$c_P \geq c_v \geq 0 \tag{8.20}$$

e

$$\kappa_T \geq \kappa_s \geq 0 \tag{8.21}$$

Assim ambas as capacidades caloríficas e ambas as compressibilidades devem ser positivas em um sistema estàvel. *A adição de calor, ou a pressão constante ou a volume constante, necessariamente aumenta a temperatura de um sistema estável – mais a volume constante do que a pressão constante. E decrescendo o volume, ou isotermicamente ou isentropicamente, necessariamente aumenta a pressão de um sistema estável – menos isotermicamente que isentropicamente.*

PROBLEMAS

8.3-1 Explique baseado em fundamentos intuitivos por que $c_P > c_v$ e por que $\kappa_T \geq \kappa_s$.

Sugestão: Considere a entrada de energia e a saida de energia durante processos de aquecimento a pressão constante e a volume constante.

8.3-2. Mostre que a equação fundamental de um gás ideal monoatômico satisfaz o critério de estabilidade intrinseca.

8.3-3. Mostre que a equação de estado de van der Waals não satisfaz o critério de estabilidade intrínseca para todos os valores dos parâmetros. Esquematize as curvas de P versus V para T constante (as isotermas do gás) e mostre a região de instabilidade local.

8.4 O princípio de Le Chatelier: o efeito qualitativo das flutuações

O conteúdo físico do critério de estabilidade é conhecido como princípio de Le Chatelier. De acordo com este princípio o critério para estabilidade é que *qualquer inomogeneidade que de algum modo se desenvolva em um sistema deveria induzir um processo que tende a erradicar a inomogeneidade*.

Como um exemplo, suponha que um vasilhame de fluido esteja em equilíbrio e um fóton incidente é subtamente abnsorvido em algum ponto dentro dele, localmente aquecendo levemente o fluido. Calor flui para longe desta região aquecida e, pela condição de estabilidade (que o calor específico é positivo), este fluxo de calor tende a *baixar* a temperatura local em direção ao valor da temperatura ambiente. A homogeneidade inicial do sistema desse modo é restaurada.

Similarmente, uma onda vibracional longitudinal em um sistema fluido induz regiões locais alternadas de altas e baixas densidades. As regiões de densidade aumentada, e dai de pressão aumentada, tende a expandir-se, e as regiões de baixa densidade contraem-se. A condição de estabilidade (que a compressibilidade é positiva) assegura que estas respostas tendem a restaurar a pressão local em direção a homogeneidade.

De fato inomogeneidades locais sempre ocorrem em sistemas físicos mesmo na ausência de fótons incidentes ou de vibrações externamente induzidas. Em um gás, por exemplo, as moléculas individuais movem-se ao acaso, e por puro acaso este movimento produz regiões de alta densidade e regiões de baixa densidade.

Da perspectiva da mecânica estatística todos os sistemas sofrem comntinuamente flutuações locais. O estado de equilíbrio, estático do ponto de vista da termodinâmica clássica, é incessantemente dinâmico. Inomogeneidades locais continuamente e espontaneamente são geradas, apenas para serem atenuadas e dissipadas de acordo com o princípio de Le Chatelier.

Uma analogia informativa existe entre um sistema termodinâmico e um modelo de bola de gude rolando dentro de um “poço potencial". O estado estável está no mínimo da superfície. O critério de estabilidade É que a superfície seja convexa.

De um ponto de vista ligeiramente mais sofisticado podemo imaginar bolinhas de gude como estando sujeito a movimento Browniano – talvez sendo atingido por algum tipo de colisão aleatória. Estes são análogos mecânicos das flutuações espontâneas que ocorrem em todos os sistemas reais. O mínimo do potencial não necessariamente coincide com a posição instantânea do sistema, mas em vez disso com o “valor esperado"; é este “valor esperado"que entra na descrição termodinâmica. A curvatura do poço potencial então desempenha um papel crucial e contínuo, restaurando o sistema de volta ao “estado esperado"após o impacto Browniano (flutuação). Esta “força restauradora induzida"é o conteúdo do princípio de Le Chatelier.

Observemos ligeiramente que no caso atípico, porém importante, em que o poço potencial é achatado e assimétrico, a posição média no tempo pode desviar-se mensuravelmente do “estado esperado"do mínimo do potencial. Em tal caso a termodinâmica clássica faz previsões espúriaS que desviam-se dos dados observados, pois medidas termodinâmicas produzem valores “médios"(reveja o capítulo 1). Tais casos patológicos aparecem em transições de fase de primeira ordem – a teoria correta para a mesma foi desenvolvida na década de 70. Exploraremos esta área no capítulo 11.

8.5 O pprincípio de Le Chatelier-Braun

Retornando à interpretação física do critério de estabilidade, um discernimento mais sútil que aquele dado pelo princípio de Le Chatelier está formulado no pprincípio de Le Chatelier-Braun.

Considere um sistema que é retirado do equilíbrio por alguma ação ou flutuação. De acordo com o princípio de Le Chatelier a perturbação diretamente induz um processo que atenua a perturbação. Mas vários outros processos secundàrios são também induzidos, indiretamente. O conteúdo do princípio de Le Chatelier-Braun é que estes processos induzidos indiretamente também agem para atenuar a perturbação inicial.

Um exemplo simples pode clarear o princípio. Considere um subsistema contido dentro de um cilindro com paredes diatérmicas e um pistão encaixado livremente, todos imersos dentro de um “banho"(um reservatório térmico e de pressão). O pistão é movido ligeiramente para fora, ou por um agente externo ou por uma flutuação. O efeito primário é que a pressão interna é decrescida – a diferença de pressão Através do pistão então age como para puxà-lo para dentro; este é o princípio de Le Chatelier. Um segundo efeito é que a expansão inicial dV altera a temperatura do subsistema; $dT = (\partial T/\partial V)_S dV = -(T\alpha/Nc_v\kappa_T)dV$. Esta variação de temperatura pode ter qualquer sinal, dependendo do sinal de α. Consequentemente existe um fluxo de calor Através das paredes do cilindro, para dentro

de α é positivo e para fora se α é negativo (sinal de dQ = sinal de α). Este fluxo de calor, por sua vez, tende a mudar a pressão do sistema: $dP = (1/T)(\partial P/\partial S)_V dQ = (\alpha/NT^2 c_v \kappa_T) dQ$. A pressão é aumentada qualquer que seja o sinal de $alpha$. Assim um processo secundàrio induzido (fluxo de calor) também age para diminuir a perturbação inicial. Este é o princípio de Le Chatelier–Braun.

Para demonstrar ambos,o princípio de Le Chatelier e o princípio de Le Chatelier–Braun,formalmente, seja dX_1^f uma flutuação espontânea que ocorre em um sistema composto. Esta flutuação é acompanhada por uma mudança no parâmetro intensivo P_1 do subsistema

$$dP_1^f = \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f \tag{8.22}$$

A flutuação dX_1^f também altera o parâmetro intensivo P_2

$$dP_2^f = \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f \tag{8.23}$$

Agora podemos investigar como as variações em X_1 e X_2 que são desencadeadas por estes dois desvios dP_1^f e dP_2^f. Designamos a variação desencadeada em dX_j por dX_j^r, o superescrito indicando “resposta". Os sinais de dX_1^r e dX_2^r são determinados pela minimização da energia total (a entropia total constante)

$$\begin{aligned} d(U + U^{\text{res}}) &= (P_1 - P_1^{\text{res}}) dX_1^r + (P_2 - P_2^{\text{res}}) dX_2^r & (8.24) \\ &= dP_1^f dX_1^f + dP_2^f dX_2^f \leq 0 & (8.25) \end{aligned}$$

Dai, uma vez que dX_1^r e dX_2^r são independentes

$$dP_1^f dX_1^r \leq 0 \tag{8.26}$$

e

$$dP_2^f dX_2^r \leq 0 \tag{8.27}$$

Das primeiras destas e equação (8.22)

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f dX_1^r \leq 0 \tag{8.28}$$

e similarmente

$$\frac{dP_2}{dX_1} = dX_1^f dX_2^r \leq 0 \tag{8.29}$$

Examinaremos estes dois resultados por vez. O primeiro, equação (8.28), é a afirmativa formal do princípio de Le Chatelier. Multiplicando por dP_1/dX_1, que é positivo em virtude do critério de convexidade da establidade,

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f \cdot \frac{dP_1}{dX_1} dX_1^r \leq 0 \tag{8.30}$$

e

$$dP_1^f dP_1^r \leq 0 \tag{8.31}$$

Isto é, a função resposta dX_1^r produz uma variação $dP_1^{r(1)}$ no parâmetro intensivo P_1 que é oposto em sinal a variação dP_1^f induzida pela flutuação inicial.

A segunda deseigualdade, (8.29), pode ser reescrita pela relação de Maxwell

$$\frac{\partial P_2}{\partial X_1} = \frac{\partial P_1}{\partial X_2} \tag{8.32}$$

na forma

$$dX_1^f \left(\frac{\partial P_1}{\partial X_2} dX_2^r \right) \leq 0 \tag{8.33}$$

ou

$$(dP_1^f)(dP_1^{r(2)}) \leq 0/ \tag{8.34}$$

Isto é, a resposta dX_2^r produz uma variação $dP_1^{r(2)}$ no parâmetro intensivo P_1 que é oposto em sinal à variação em P_1 diretamente induzida pela flutuação inicial. Este é o princípio de Le Chatelier – Braun.

Finalmente. é de algum interesse observar que a equação (8.33) está sujeita a uma outra interpretação intimamente correlacionada. Multiplicando pela quantidade positiva dP_2/dX_2

$$\left(\frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f \right) \left(\frac{\partial P_2}{\partial X_2} dX_2^r \right) \leq 0 \tag{8.35}$$

ou

$$(dP_2^f)(dP_2^{r(2)}) \leq 0 \tag{8.36}$$

Isto é, a resposta em X_2 produz uma variação em P_2 oposta em sinal a variação induzida inicialmente pela flutuação inicial em X_1.

PROBLEMAS

8.5-1. Um sistema está em equilíbrio com seu ambiente a uma temperatura comum e uma pressão comum. A entropia do sistema é aumentada ligeiramente (por uma flutuação na qual calor flui para o sistema, ou pela injeção proposital de calor no sistema). Explique as implicações de ambos, o princípio de Le Chatelier e o pprincípio de Le Chatelier – Braun para assegurar o processo, provando suas asserções em detalhe.

Capítulo 9

TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM

9.1 Transições de fase de primeira ordem em sistena de uma componente

água comum é líquida a temperatura ambiente e pressão atmosférica, mas se resfriada abaixo de 273.15 K ela solidifica; se aquecida acima de 373.15 K ela vaporiza. Em cada destas temperaturas o material sofre uma mudança repentina nas propriedades – uma “transição fase". A altas pressões a água sofre várias transições de fase adicionais de uma forma sólida a outra. Estas fases sólidas distinguíveis, designadas como “gelo I", “gelo II, “gelo III", $\cdots$, diferem na estrutura cristalina e essencialmente em todas as propriedades termodinâmicas (tais como compressibilidade, capacidade calorífica molar, e várias potenciais molares tais como u ou f). O “diagrama de fases"da água está mostrado na fig. (9.1).

Figura (9.1). Diagrama de fase da água. A região de estabilidade da fase gasosa está representada por uma indistinguível faixa estreita horizontal acima do eixo de temperatura positivas no diagrama de fases (figura pequena). O gráfico de fundo é uma ampliação da escala vertical para mostrar a fase gasosa e acurva de coexistência gás-líquido

Cada transição está associada com uma região linear na relação termodinâmica fundamental (tal como BHF na figura (8.2)), e cada pode ser vista como o resultado da falha do critério de estabilidade (convexidade ou concavidade) na relação fundamental subjacente.

Nesta seção consideraremos sistemas para os quais a relação fundamental subjacente é instaàvel. Por considerações qualitativas de flutuações em tais sistemas veremos que *as flutuações são profundamente influenciadas pelos detalhes da relação fundamental subjacente*. Em contraste, *os valores médios dos parâmetros extensivos refletem apenas a relação fundamental termodinâmica estável*.

A consideração da maneira com que a forma da relação fundamental subjacente influencia as flutuações termodinâmicas fornece uma interpretação física das considerações de estabilidade do capítulo 8 e da construção da fig. (8.2) (na qual a relação a relação termodinâmica fundamental é construida como o envelope de planos tangentes).

Um modelo mecânico simples ilustra as considerações a seguir por uma analogia intuitivamente transparente. Considere uma seção semicircular de um cano, fechado em ambas as extremidades. O cano permanece verticalmente

sobre uma mesa, na forma de um ∪ invertido (fig. (9.2)). O cano contém um pistão interno, deslizando livremente, separando o cano em duas seções, cada uma contendo um mol de um gás. A simetria do sistema provarà ter consequências importantes, e para quebrar esta simetria consideramos que cada seção do cano contém uma pequena “esfera de rolamento"metàlica (isto é, uma pequena esfera metálica). As duas bolas de rolamento são de metais diferentes, com diferentes coeficientes de espansão térmica.

Figura (9.2) Um modelo mecânico simples

Um modelo mecânico simples ilustra as considerações a seguir por uma analogia intuitivamente transparente. Considere uma seção semicircular de um cano, fechado em ambas as extremidades. O cano permanece verticalmente sobre uma mesa, na forma de um ∪ invertido (fig. (9.2)). O cano contém um pistão interno, deslizando livremente, separando o cano em duas seções, cada uma contendo um mol de um gás. A simetria do sistema provarà ter consequências importantes, e para quebrar esta simetria consideramos que cada seção do cano contém uma pequena “esfera de rolamento"metàlica (isto é, uma pequena esfera metálica). As duas bolas de rolamento são de metais diferentes, com diferentes coeficientes de espansão térmica.

Para alguma temperatura particular, que designaremos como T_C, as duas esferas terão raios iguais; para temperaturas acima de T_C a esfera da direita é a maior.

O pistão, momentaneamente levado para o àpice do cano, pode cair em qualquer dos dois ramos, comprimindo o gás naquele ramo e expandindo o gás no outro ramo. Em qualquer destes estados de equilíbrio competindo a diferença de pressão compensa exatamente o efeito do peso do pistão.

Na ausência das duas bolas de rolamentos os dois estados de equilíbrio serial completamente equivalentes. Mas com as esferas de rolamento presentes a posição de equilíbrio mais estável é aquela à esquerda se $T > T_C$ e aquela à direita se $T < T_C$.

De um ponto de vista termodinâmico o potencial de Helmholtz do sistema é $F = U - TS$, e a energia U contém a energia potencial gravitacional do pistão bem como as energias termodinâmicas familiares dos dois gases (e, naturalmente, as energias termodinâmicas das duas esferas, que estamos supondo serem pequenas e/ou iguais). Assim o potencial de Helmholtz do sistema possui dois mínimos locais, o mínimo inferior correspondente ao pistão no lado da esfera menor.

Quando a temeperatura é abaixado passando por T_C os dois mínimos do potencial de Helmholtz deslocam-se, o mínimo absoluto mudando do lado esquerdo para o direito.

Um deslocamento semelhante da posição de equilíbrio do pistão de um lado para o outro pode ser induzido em uma dada temperatura inclinando a mesa – ou, no análogo termodinâmico, ajustando alguns outros parâmetros termodinâmicos que não a temperatura.

O deslocamento do estado de equilíbrio de um mínimo local para o outro constitue uma *transição de fase de primeira odem*, induzida ou por uma variação de temperatura ou por uma variação em algum outro parâmetro termodinâmico.

Os dois estados entre os quais uma transição de primeira ocorre são distintos, ocorrendo em regiões separadas do espaço termodinâmico de configurações.

Para antecipar “fenômenos críticos"e “transições de fase de segunda ordem"(capítulo 10) é útil considerar abreviadamente o caso em que as esferas de rolamento são idênticas ou ausentes. Então a baixas temperaturas os dois mínimos competindo são equivalentes. Contudo quando a temperatura é aumentada as duas posições de equilíbrio do pistão sobem no cano, aproximando-se do àpice do mesmo. Inversamente, abaixando a temperatura de $T > T_{cr}$ para $T < T_{cr}$, o único estado de equilíbrio bifurca-se em dois estados de equilíbrio (simétricos). A temperatura T_{cr} é a “temperatura crítica", e a transição em T_{cr} é uma “transição de fase de segunda ordem".

Os estados entre os quais uma transição de segunda ordem ocorre são estados contíguos no espaço termodinâmico de configurações.

Neste capítulo consideraremos transições de fase de primeira ordem. transições de de segunda ordem serão discutidas no capítulo 10. Ai também consideraremos o “o modelo mecânico"em detalhes quantitativos, enquanto aqui discutiremos apenas qualitativamente.

Retornando ao caso de esferas não similares, considere o pistão residindo no mínimo mais elevado – isto é, no mesmo lado do cano contendo a esfera de rolamento maior. Encontrando-se em tal mínimo do potencial de Helmholtz, o pistão permanecerá temporariamente naquele mínimo ainda que sofrendo flutuações termodinâmicas (“movimento Browniano"). Após um tempo suficientemente longo um flutuação gigante transportarà o pistão “por cima do máximo"e o colocarà no mínimo estável. Ele então permanecerá neste mínimo mais profundo até que uma flutuação ainda maior (e enormemente menos provàvel) traga o de volta ao mínimo menos estável, após o que todo o cenàrio é repetido. A probabilidade de flutuações cai tão rapidamente com op aumento de amplitude (como veremos no capítulo 19) que *o sistema gasta quase todo o seu time no mínimo mais estável*. Toda esta dinâmica é ignorada pela termodinâmica macroscópica, que se preocupa apenas com o estado de equilíbrio estável.

Para discutir a dinâmica da transição em um contexto mais termodinâmico é conveniente deslocar nossa atenção para um sistema termodinâmico familiar que novamente tem um potencial termodinâmico com dois mínimos locais separados por uma região intermediària instável de concavidade. Especificamente consideraremos um recipiente com vapor de água a uma pressão de 1 atm e em uma temperatura de algum modo acima de 375.15 K (isto é, acima do ponto de ebulição normal da água). Focalizemos nossa atenção sobre um pequeno subsistema – uma região esférica de raio (variável) tal que em qualquer instante ele contenha um miligrama de água. Este subsistema está efetivamente em contato um reservatório térmico e um reservatório de pressão, e a condição de equilíbrio é tal que o potencial de Gibbs $G(T, P, N)$ do pequeno subsistema será a de mínimo. As duas variáveis independentes que são determinadas pelas condições de equilíbrio são a energia U e o volume V do subsistema.

Se o potencial de Gibbs tem a forma mostrada na figura (9.3), onde X_j é o volume, o sistema é estável no mínimo inferior. Este mínimo corresponde a um volume consideravelmente maior (ou uma densidade menor) que o mínimo local secundàrio.

Considere o comportamento de uma flutuação no volume. Tais flutuações ocorrem continuamente e espontaneamente. A inclinação da curva na figura (9.3) representa um parâmetro intensivo (no presente caso um diferença de pressão) que age como uma “força"restauradora direcionando o sistema de volta a uma densidade homogênea de acordo com o princípio de Le Chatelier. Ocasionalmente uma flutuação pode ser tão grande que ela leva o sistema,

por cima do máximo, para região do mínimo secundàrio. O sistema então fixa-se na região deste mínimo secundàrio – mas apenas por um instante. Uma flutuação relativamente pequena (e portanto muito mais frequente) é tudo que é necessário para contornar este barreira mais rasa no mínimo secundàrio. O sistema rapidamente retorna a seu estado estável. Assim muitas pequenas gotas de alta densidade (fase líquida!) ocasiobnalmente se formam no gás, vivem brevemente, e desaparecem.

Figura (9.3) Potencial termodinâmico com múltiplos mínimos

Se o mínimo secundàrio fosse removido para longe do mínimo absoluto, com uma barreira intermediària muito alta, as flutuações de um mínimo para o outro seriam muito improváveis. No capítulo 19, será mostrado que que a probabilidade de tais flutuações decrescem exponencialmente com a altura da barreira de energia livre intermediària. Em sistemas sólidos (nos quais as energias de interação são altas) não é incomum para múltiplos mínimos existirem com barreiras intermediárias tão altas que transições de um mínimo para o outro tomam tempos da ordem da idade do universo! Sistemas aprisionados em tais mínimos “metaestáveis"secundàrios estão *efetivamente* em equilíbrio estável (como se o mínimo mais profundo não existisse no todo).

Retornando ao caso de vapor de água em temperaturas de algum modo acima do “ponto de ebulição", suponha que abaixemos a temperatura do sistema inteiro. A forma do potencial de Gibbs varia como mostrado esquematicamente na fig. (9.4). Na temperatura T_4 os dois mínimos tornam-se iguais, e abaixo desta temperatura a fase de alta densidade (líquida) torna-se absolutamente estável. Assim T_4 é a temperatura da transição de fase (na pressão indicada). Se o vapor é resfriado muito suavemente Através da temperatura de transição o sistema encontra-se em um estado que tem sido absolutamente estável mas que é agora metaestável. Cedo ou tarde uma flutuação dentro do sistema “descobrirà"o verdadeiro estado estável, formando um núcleo de líquido condensado. Este núcleo então cresce rapidamente, e o sistema inteiro subtamente sofre uma transição. De fato o tempo exigido para o sistema descobrir o estado preferido Através de uma flutuação “exploratória"é inobservávelmente curto no caso da condensação de vapor para líquido. Mas na transição de líquidop para gelo o tempo de atraso (delay time) é facilmente observado em uma amostra pura. O líquido assim resfriado de sua temperatura de solidificação (congelamento) é dito estar “supercongelado". Uma ligeira perturbação sobre o vasilhame, contudo, estabelece ondas longitudinais com regiões alternantes de “condensação"e “rarefação", e estas flutuações externamente induzidas substituem por flutuações espontâneas para iniciar uma transição precipitada.

Uma perspectiva útil emerge quando os valores do potencial de Gibbs em cada de seus mínimos são plotadas contra a temperatura. O resultado é como está mostrado esquematicamente na figura (9.5). Se estes valores mínimos fossem tomados da figura (9.4) existiriam apenas duas de tais curvas, mas qualquer número é possível. No equilíbrio o menor mínimo é estável, de modo que o verdadeiro potencial de Gibbs é o envelope inferior da curva mostrado na figura (9.5). As descontinuidades na entropia (e portanto no calor latente) correspondem as descontinuidades na inclinação desta função envelope.

A figura (9.5) deveria se extendida em uma dimensão adicional, a coordenada adicional P desempenhando um papel análogo a T. O potencial de Gibbs é então representado pela superfície envelope inferior, quando cada das três superfícies de uma fase interceptam-se. A projeção destas curvas de interseção sobre o plano $P - T$ é o agora

diagrama de fase familiar (por exemplo, fig. (9.1)).

Uma transição de fase ocorre quando o estado do sistema passa de uma superfície envelope, através de uma curva de interseção, para uma outra superfície envelope.

A variável X_j, ou V na fig. (9.4), pode ser qualquer parâmetro extensivo. Em uma transição de fases paramagnética para ferromagnética X_j é o momento magnético. Em transições de um forma cristalina para uma outra (por exemplo, de cúbica para hexagonal) o parâmetro relevante X_j é uma variável de simetria do cristal. Em uma transição de solubilidade pode ser o número de moles de uma componente. Veremos exemplos de tais transições subsequentemente. Todas confirmam o padrão geral descrito.

Em uma transição de fase de primeira ordem o potencial de Gibbs molar das duas fases são iguais, mas outros potenciais molares (u, f, h, etc.) são descontínuos Através da transição, como são o volume molar e a entropia molar. As duas fases pertencem a regiões diferentes do "espaço termodinâmico", e a igualdade de qualquer outra propriedade que não o potencial de Gibbs seria pura coincidência. A descontinuidade nos potenciais molares é a propriedade definição de uma transição de primeira ordem.

Como mostrado na fig. (9.6), quando nos movemos ao longo da curva de coexistência líquido–gás longe da fase sólida (isto é, em direção a temperaturas mais altas), as descontinuidades no volume molar e energia molar tornam-se progressivamnete menores. As duas fases tornam-se mais aproximadamente prováveis. Finalmente, no termino da curva de coexistência líquido-gás, as duas fases tornam-se indistinguíveis. A transição de primeira ordem degenera-se em uma transição mais sutil, uma transição de segunda ordem, para a qual retornaremos no capítulo 10. O término da curva de coexistência é chamada um *ponto crítico*.

A existência do ponto crítico preclude a possibilidade de uma nítida distinção entre o termo genérico *líquido* e o termo genérico *gás*. Ao cruzar a curva de coexistência líquido–gás em uma transição de primeira ordem nós distinguimos duas fases, uma das quais é "claramente"um gás e um dos quais é "claramente"um líquido. Mas iniciando em um destes (digamos o líquido, imediatamente acima da curva de coexistência) podemos traçar um caminho alternativo que contorna o ponto crítico e chega no outro estado (o "gás") sem mesmo encontrar uma transição de fase! Assim o termo *gás* e *líquido* possui conotação mais intuitiva que a estritamente denotação definida. Juntos, líquidos e gases, constituem a *fase fluida*. A despeito disto seguiremos o uso padrão e nos referiremos a "a fase líquida"e a "fase fasosa"em uma transição de fase de primeira ordem.

Existe um outro ponto de grande interesse na fig. (9.1): o término oposto da curva de coexistência líquido-gás. Este ponto é a co-terminação de três curvas de coexistência, e é um único ponto em que as fases gasosa, líquida, e sólida coexistem. Tal estado de compatibilidade entre três fases É um "ponto triplo-- neste caso o ponto triplo da água. A temperatura univocamente definida do ponto triplo da água é atribuido o valor (arbitrário) de 273.16 K para definir a escala Kelvin de temperatura (veja a seção (2.6)).

PROBLEMA

9.1-1. A inclinação de todas as três curvas na fig. (9.5) são mostradas como negativas. É isto necessário? Existe uma

restrição sobre a curvatura destas curvas?

9.2 A descontinuidade na entropia – calor latente

Diagramas de fases, tais como da fig. (9.1), são divididos pelas curvas de coexistência em regiões em que uma ou outra fase é estável. Em algum ponto sobre tal curva as duas fases tem precisamente potenciais de Gibbs molar iguais, e ambas as fases podem coexistir.

Considere uma amostra de água em pressão e temperatura tais que esteja na região “gelo"da fig. (9.1a). Para aumentar a temperatura do gelo deve-se fornecer aproximadamente 2.1 kJ/kg para cada kelvin de aumento na temperatura (a capacidade calorífica especíca do gelo). Se o calor é fornecido a uma taxa constante a temperatura aumenta a uma taxa aproximadamente constante. Mas quando a temperatura alcança a “temperatura de fusão", sobre a linha de coexistência sólido – líquido, a temperatura para de aumentar. Quando calor adicional é fornecido o gelo derrete, formando água líquida na mesma temperatura. Exige-se aproximadamente 335 kJ para fundir cada kg de gelo. Em qualquer instante a quantidade de água líquida no vasilhame depende da quantidade de calor que entrou no mesmo desde a chegada do sistema a curva de coexistência (isto é, na temperatura de fusão). Quando finalmente a quantidade de calor requisitada tenha sido fornecida, o gelo terá sido inteiramente derretido, continuando a fornecer calor novamente resulta em aumento na temperatura – agora a uma taxa determinada pela capacidade calorífica específica da água líquida ($\simeq 4.2$ kJ/kg-K).

A quantidade de calor exigido para derreter um mol de sólido é o *calor de fusão* (ou o *calor latente de fusão*). está relacionado à diferença em entropias molares do líquido e a fase sólida por

$$\ell_{LS} = T[s^{(L)} - s^{(S)}] \tag{9.1}$$

onde T é a temperatura de fusão em uma dada pressão.

Mais geralmente, o calor latente em qualquer transição de primeira ordem é

$$\ell = T\Delta s \tag{9.2}$$

onde T é a temperatura da transição e Δs é a diferença entre as entropias molares das duas fases. Alternativamente, o calor latente pode ser escrito como a diferença na entalpias molares das duas fases

$$\ell = \Delta h \tag{9.3}$$

que segue imediatamente da identidade $h = Ts + \mu$ (e o fato que μ, a função de Gibbs molr, é igual em cada fase). As entalpias molares de cada fase estão tabuladas para muitas substâncias.

Se a transição de fase é entre as fases líquida e gasosa o calor latente é chamado o *calor de vaporização*, e se ela é entre as fases sólida e gasosa ele é chamado *calor de sublimação*.

A uma pressão de uma atmosfera a transição líquido-gás (vaporização) da água ocorre em 373.15 K, e o calor latente de vaporização é então 40.7 kJ/mol (540 cal/g).

Em cada caso o calor latente deve ser colocado no sistema quando ele faz uma transição da fase de baixa temperatura para a fase de alta temperatura. Ambos a entropia molar e entalpia molar são maiores na fase de alta temperatura do que na fase de baixa temperatura.

Deveria ser observado que o método pelo qual a transição é induzida é irrelevante – o calor latente é independente disso. Em vez de aquecer o gelo a pressão constante (cruzando a curva de coexistência da Fig. 9.1a "horizontalmente"), a pressão poderia ser aumentada a temperatura constante (cruzando a curva de coexistência "verticalmente"). Em um caso ou outro o mesmo calor latente seria retirado do reservatório térmico.

A forma funcional da curva de coexistência líquido-gás para a água é dada em tabelas de "vapor saturado-- a designação "saturado"denotando que o vapor está em equilíbrio com a fase líquida. ("tabelas de vapor superaquecidos"mostram compilações das propriedades da fase vapor apenas, a temperaturas acima daquela sobre a curva de coexistência em uma dada pressão). Um exemplo de tal tabela de vapor saturado é dado na Tabela (9.1), de Sonntag e van Wylen. As propriedades s, u, v e h de cada fase está convencionalmente listada em tais tabelas; o calor latente da transição é a diferença nas entalpias molares das duas fases, ou pode também ser obtido como $T\Delta s$.

TABELA (9.1): **"Tabelas de Vapor"; Popriedades das fases Gasosas e líquidas sobre a curva de coexistência da água**

Dados semelhantes estão compilados na literatura de dados termofísicos para uma ampla variedade de outros materiais.

O volume molar, como a entropia molar e a energia molar, é descontínua Através da curva de coexistência. Para a água isto é particularmente interessante no caso da curva de coexistência sólido– líquido. é uma experiência comum que gelo flutua em água líquida. O volume molar da fase sólida (gelo) dessa forma é *maior* que o volume molar da fase líquida – um atributo incomum do H_2O. A situação muito mais comum é aquela em que a fase sólida é mais compacta, com um volume molar menor. Uma consequência mundana desta propriedade peculiar do H_2O é a propensão do encanamento congelado estourar. Uma consequência compensadora, para a qual retornaremos na seção (9.3), é a possibilidade de patinar no gelo. E, o essencial de tudo, esta propriedade peculiar da água é essencial para a grande possibilidade de vida sobre a terra. Se o gelo fosse mais denso que a água líquida a superfície de lagos e oceanos congeladas no inverno desceriam para o fundo; nova superfície líquida , desprotegida de uma camada de gelo, novamente congelaria (desceria) até que o corpo inteiro de água seria um sólido congelado ("congelado sob"em vez de congelado "sobre").

PROBLEMAS

9.2-1. Em uma transição de fase sólido–líquido particular o ponto P_0, T_0 está sobre a curva de coexistência. O calor latente de vaporização neste ponto é ℓ_0. Uma vizinhança de um ponto sobre a curva de coexistência tem pressão $P_0 + p$ e temperatura $T_0 + t$; a inclinação local da curva de coexistência no plano $P - T$ é p/t. Supondo que v,

c_P, α, e κ_T sejam conhecidos em cada fase na vizinhança dos estados de interesse, determine o calor latente no ponto $P_0 + p$, $T_0 + t$.

9.2-2. Discuta o equilíbrio que eventualmente resulta se um sólido é colocado em um vasilhame fechado, inicialmente evacuado, e é mantido em uma dada temperatura. Explique porque a curva de coexistência sólido-às é dito definir a “pressão de vapor do sólido"na temperatura dada.

9.3 A inclinação da curva de coexistência; a equação de Cayperon

As curvas de coexistência ilustradas na fig. (9.1) são menos arbitrárias do que é imediatamente evidente; a inclinação dP/dT de uma curva de coexistência é completamente determinado pelas propriedades das duas fases coexistentes.

A inclinação de uma curva de coexistência é de interesse físico direto. Considere cubos de gelo em equilíbrio em um copo com água. Dado a pressão ambiente, a temperatura do sistema misto é determinada pela curva de coexistência líquido–sólido da água; se a temperatura não estivesse sobre a curva de coexistência algum gelo derreteria, ou algum líquido congelaria, até que a temperatura novamente estaria sobre a curva de coexistência (ou alguma fase tornar-se-iam exauridas). Em 1 atm de pressão a temperatura seria 273.15 K. Se a pressão ambiente fosse decrescida – talvez em virtude de uma mudança de altitude (o copo de água a ser servido pelo comissàrio de bordo em um avião), ou por uma variação nas condições atmosféricas (aproximação de um temporal) – então a temperatura do copo de água apropriadamente se ajustaria a um novo ponto sobre a curva de coexisência. Se ΔP fosse a variação na pressão então a variação na temperatura seria $\Delta T = \Delta P/(dP/dT)_{cc}$, onde a derivada no denominador é a inclinação da curva de coexistência.

Patinar no gelo, ao qual fizemos alusão anteriormente, apresenta um outro exemplo interessante. A pressão aplicada ao gelo é diretamente abaixo da lâmina do patinete desloca o gelo Através da curva de coexistência sólido-líquido (verticalmente para cima na fig. (9.1a)), fornecendo um filme lubrificante de líquido sobre o qual o patinete desliza.

A possibilidade de esquiar no gelo depende da inclinação negativa da curva de coexistência líquido – sólido da água. A existência do gelo sobre a superfície do lago, em vez de no fundo, reflete o maior volume molar da fase sólida da água quando comparada aquela da fase líquida. A conexão destes dois fatos, que não são independentes, está na equação de Clayperon, para a qual agora nos voltamos.

Considere os quatro estados mostrados na fig. (9.7). Os estados A e A' estão sobre a curva de coexistência, mas eles correspondem a fases diferentes (para as regiões esquerda e direita respectivamente). De maneira semelhante para os estados B e B'. A diferença de pressão $P_B - P_A$ (ou, equivalentemente, $P_{B'} - P_{A'}$) é suposto ser infinitesimal ($= dT$). A inclinação da curva é dP/dT.

Figura (9.7): Quatro estados coexistentes

equilíbrio de fase exige que

$$\mu_A = \mu_{A'} \tag{9.4}$$

e

$$\mu_B = \mu_{B'} \tag{9.5}$$

dai

$$\mu_B - \mu_A = \mu B' - \mu_{A'} \tag{9.6}$$

Mas

$$\mu_B - \mu_A = -sdT + vdP \tag{9.7}$$

e

$$\mu_{B'} - \mu_{A'} = -s'dT + v'dP \tag{9.8}$$

em que s e s' são as entropias molares e v e v' são os volumes molares em cada das fases. Inserindo as equações (9.7) e (9.8) na equação (9.6) e rearranjando os termos, facilmente determinamos

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s' - s}{v' - v} \tag{9.9}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \tag{9.10}$$

onde Δs e Δv são as descontinuidades na entropia molar e volume molar asssociadas com a transição de fase. De acordo com aequação (9.2) o calor latente é

$$\ell = T\Delta s \tag{9.11}$$

dai

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell}{T\Delta v} \tag{9.12}$$

Esta é a equação de Clapeyron.

A equação de Clapeyron engloba o princípio de Le Chatelier. Considere uma transição sólido – líquido com um calor latente positivo ($s_\ell > s_s$) e uma diferença positiva de volume molar ($v_\ell > v_s$). A inclinação da curva fase é correspondentemente positiva. então um aumento na pressão a temperatura constante tende a direcionar o sistema para a fase mais densa (sólida) (suavizando o aumento de pressão), e um aumento na temperatura tende a direcionar o sistema para a fase mais entrópica (líquida). Inversamente, se $s_\ell > s_s$ mas $v_\ell < v_s$, então a inclinação da curva de coexistência é negativa, e um aumento da pressão (a T constante) tende a direcionar o sistema para a fase líquida – novamente a fase mais densa.

Na prática problemas nos quais a equação de Clapeyron é aplicada é frequentemente suficiente despresar o volume molar da fase líquida relativa ao volume molar da fase gasosa ($v_g - v_\ell \simeq v_g$), e aproximar o volume molar do gás pela equação do gás ideal ($v_g \simeq RT/P$). Esta “aproximação de Clapeyron-Clausius"pode ser usada onde apropriado nos problemas no final desta seção.

Exemplo

Uma barra metàlica rígida metàlica leve de seção reta retangular estar sobre um bloco de gelo, extendendo ligeiramente sobre cada extremidade. A largura da barra é 2 mm e o comprimento da barra em contato com o gêlo é 25 cm. Duas massas iguais, cada de massa M, estão suspensas dos finais extendidos da barra. O sistema inteiro está na pressão atmosférica e é mantido em uma temperatura de $T = -2^o$C. Qual é o valor mínimo de M para o qual a barra passarà Através do bloco de gelo pela "regelação"? Os dados fornecidos são que o calor latente de fusão da água é de 80 cal/grama, que a densidade da água líquida é de 1 grama/cm^3, e que os cubos de gelo flutuam com $\simeq 4/5$ de seu volume submergido.

solução

A equação de Clapeyron permite-nos determinar a pressão na qual a transição sólido-líquido ocorre em $T = -2^o$ C. Contudo devemos usar o "dados do cubo de gelo"para obter a diferença Δv em volumes molares das fases líquida e sólida. Os dados fornecidos implicam que a densidade do gelo é 0.8 g/cm^3. Além do mais $v_{liq} \simeq 18$ cm^3/mol, e portanto $v_{solido} \simeq 22.5 \times 10^{-6}$m^3/mol. Assim

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{cc} = \frac{\ell}{T\Delta v}\frac{(80 \times 4.2 \times 18)\text{J/mol}}{271 \times (-4.5 \times 10^{-6})\text{K–m}^3\text{/mol}} = -5 \times 10^6\text{Pa/K}$$

de modo que a diferença de pressão exigida é

$$P \simeq -5 \times 10^6 \times (-2) \simeq 10^7 \text{ Pa}$$

Esta pressão é para ser obtida por um peso $2Mg$ agindo sobre a área $A = 5 \times 10^{-5}$m^2,

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{2}\Delta P\frac{A}{g} \\ &= \frac{1}{2}(10^7 P\text{Pa})(5 \times 10^{-5}m^2)/(9.8\text{m/s}^2 = 2.6\text{Kg}) \end{aligned}$$

PROBLEMAS

9.3-1. Determina-se que um certo líquido ferve a 127^o C a pressão de 800 mm Hg. O líquido possui um calor de vaporização de 1000 cal/mol. A que temperatura ele ferverà se a pressão se a pressão for elevada para 810 mm Hg?

9.3-2. Uma coluna vertical longa é fechada na base e aberta no topo; ela é parcialmente preenchida com um líquido particular e resfriada a -5^o C. Nesta temperatura o fluido solidifica abaixo de um nível particular, permanecendo líquido acima deste nível. Se a temperatura é abaixada ainda mais para -5.2^o C a interface sólido-líquido move-se para cima por 40 cm. O calor latente (por unidade de massa) é 2 cal/g, e a densidade da fase líquida é 1g/cm^3. Determine a densidade da fase sólida. Despreze a espansão térmica de todos os materiais.

Sugestão: Observe que a pressão na posição original da interface permanece constante.

Resaposta: 2.6 g/cm^3

9.3-3. Determina-se que um certo líquido ferve a temperatura de 95^o C no topo de uma montanha, enquanto ele ferve a temperatura de 105^o C na base. O calor latente é 1000 cal/mol. Qual é a altura aproximada da colina?

9.3-4. Dois pesos estão suspensos das extremidades de um fio, que passa sobre um bloco de gelo. O fio gradualmente passa Através do bloco de gelo, mas o bloco permanece intacto mesmo após o fio ter passado completamente Através dele. Explique por que menos massa é exigido se um fio semiflexível é usado, em vez de uma barra rígida como no Exemplo.

9.3-5. Na vizinhança do ponto triplo a pressão de vapor da amônia líquida (em Pascal) é representada por

$$\ln P = 24.38 - \frac{3063}{T}$$

Esta é a equação da curva fronteira líquido–vapor em um diagrama $P - T$. Similarmente, a pressão de vapor da amonia sólida é

$$\ln P = 27.92 - \frac{3754}{T}$$

Qual é a temperatura e a pressão no ponto triplo? Quial é o calor latente de sublimação e vaporização? Qual é o calor latente de fusão no ponto triplo?

9.3-6. Seja x a fração molar da fase sólida em um sistema de duas fases sólido–líquido. Se a temperatura é variada a volume total constante, determine a taxa de variação de x; isto É, determine dx/dT. Suponha que os parâmetros padrões v, α, κ_T, c_P sejam conhecidos para cada fase.

9.3-7. Um material particular possui um calor latente de vaporização de 5×10^3 J/mol, constante ao longo da curva de coexistência. Um mol deste material existe em equilíbrio de duas fases (líquido–vapor) em um vasilhame de volume $V = 10^{-2}$ m^3, a temperatura de 300 K e uma pressão de 10^5 Pa. O sistema é aquecido a volume constante, aumentando a pressão para 2.0×10^5 Pa. (Observe que este não é um ΔP pequeno.) A fase vapor pode ser tratada como um gás ideal monoatômico, e o volume molar do líquido pode ser desprezado relativo àquele do gás. Determine as frações molares final e inicial da fase vapor [$x = N_g/(N_g + N_\ell)$].

9.3-8. Desenhe o diagrama de fases, no plano $B_e - T$, para um ferromagneto simples; suponha nenhuma anisotropia magnetocristalina e suponha que o campo externo B_e seja sempre paralelo a um eixo fixo no espaço. Qual é a inclinação da curva de coexistência? Explique esta inclinação em termos da equação de Clapeyron.

9.3-9. Um sistema possui curvas de coexistência similares aquelas mostradas na fig. (9.6a), mas com a curva de coexistência líquido–sólido tendo uma inclinação positiva. Esquematize as isotermas no plano $P - v$ para temperaturas T tais que

(a) $T < T_t$, (b) $T = T_t$, (c) $T_t \leq T < T_{crit}$, (d) $T_t < T \leq T_{crit}$,

(e) $T = T_{crit}$, (f) $T \geq T_{crit}$.

aqui T_t e T_{crit} denotam o ponto triplo e as temperaturas críticas, respectivamente.

9.4 Isotermas instàveis e transições de primeira ordem

Nossa discussão da origem das transições de fase de primeira ordem tem focalisado, de forma completamente adeuqada, sobre os múltiplos mínimos do potencial de Gibbs. Mas embora o potencial de Gibbs possa ser a entidade fundamental em jogo, uma descrição mais comum de um sistema termodinâmico é em termos da forma total de suas isotermas. ara muitos gases a forma das isotermas é bem representada (no mínimo semiquantitativamente) pela equação de estado de van der Waals (veja a seção (3.5))

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \tag{9.13}$$

A forma de tais isotermas de van der Waals são mostradas esquematicamente no diagrama $P - v$ da fig. (9.8).

Como salientado na seção (3.5) a equação de estado de van der Waals pode ser vista como um "equação de estado básica", obtida pelo ajuste de curvas, por inferências baseadas em raciocínios heurísticos, ou por cálculos da mecânica estatística baseados em modelos moleculares simples. Outras equações de estado empirica ou semi-empirica existem, e elas todas possuem isotermas que são similares aquelas mostradas na fig. (9.8).

Agora exploramos a maneira com que as isotermas da forma geral mostradas revelam e definem uma transição de fase.

Figura (9.8) Isotermas de van der Waals (esquemáticas). $T_1 < T_2 < T_3 \cdots$

Deveria ser observado imediatamente que as isotermas da fig. (9.8) não satisfazem o critério de estabilidade intrínseca em toda parte, pois um destes critérios (equação (8.21)) é $\kappa_T > 0$, ou

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \tag{9.14}$$

Esta condição claramente é violada sobre a porção FKM de uma isoterma típica (que, por clareza, está mostrada separadamente na fig. (9.9)). Devido a esta violação da condição de estabilidade uma porção (não física) da isoterma deve ser substituída, por uma transição de fase de uma maneira que será explorada abreviadamente.

Figura (9.9) Uma isoterma particular do da forma de van der Waals

O potencial de Gibbs molar é essencialmente determinado pela forma da isoterma. Da relação de Gibbs-Duhem relembremos que

$$d\mu = -sdT + vdP \tag{9.15}$$

de onde, integrando a temperatura constante, obtém-se

$$\mu = \int vdP + \phi(T) \tag{9.16}$$

onde $\phi(T)$ é uma função indeterminada da temperatura,aparecendo como a “constante de integração". O integrando $v(P)$, para temperatura constante, é dado pela fig. (9.9), que é mais convenientemente representado com P como abscissa e v como ordenada. Atribuindo arbitrariamente um valor ao potencial químico no ponto A, podemos agora calcular o valor de μ em qualquer outro ponto sobre a mesma isoterma, tal como B, da equação (9.16)

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v(P)dP \tag{9.17}$$

Deste modo obtemos fig. (9.10). Esta figura, representando μ versus P, pode ser considerado como uma seção plana de uma representação tridimensional de μ versus P e T, como mostrado na fig. (9.11). Quatro seções de temperatura constante diferentes da superfície μ, correspondendo a quatro isotermas, são mostradas. é também observado que o loop fechado das curvas μ versus P, que resultam do fato que $v(P)$ possui triplo valor em P (veja fig. (9.9)), desaparece para altas temperaturas de acordo com a fig. (9.8).

Finalmente, observemos que a relação $\mu = \mu(T, P)$ constitue uma relação fundamental para um mol do material, por que o potencial químico μ é a função de Gibbs por mol. então aprece da fig. (9.11) que temos quase tivemos sucesso na construção de uma equação fundamental de uma dada equação de estado, mas deveria ser relembrado que embora cada dos traços da superfície μ (nos vários planos de temperatura constante da fig. (9.11)) tenha a forma apropriada, cada contém uma “constante"aditiva $\phi(T)$, que varia de um plano de temperatura a outro. Consequentemente, não sabemos a forma completa da superfície $\mu(T, P)$, embora certamente sejamos capazes de formar um descrição mental mais ou menos boa sobre suas propriedades topológicas essenciais.

Com esta descrição qualitativa da relação fundamental implicada pela equação de van der Waals, retornamos à questão da estabilidade.

Figura (9.10) dependência isotermica do potencial de Gibbs molar com a pressão

Figura (9.11) dependência funcional do potencial de Gibbs molar

Considere um sistema no estado A da fig. (9.9) e em contato com reservatórios térmicos e de pressão. Suponha que a pressão seja aumentada quase-estaticamente, mantendo a temperatura constante. O sistema procede ao longo da isoterma na fig. (9.9) do ponto A na direção do ponto B. Para pressões menores que P_B vemos que o volume do sistema (para pressão e temperatura dadas) é de valor univoco. Quando a pressão É aumentada acima de P_B, contudo três estados de valores iguais de P e T tornam-se disponíveis ao sistema, como, por exemplo, os estados designados por C, L, e N. Destes três estados L é instável, mas em C e N o potencial de Gibbs é um mínimo (local). Estes

dois valores de mínimo local do potencial de Gibbs (ou de μ) estão indicados pelos pontos C e N na fig. (9.10). Se o sistema realmente seleciona o estado C ou o estado N depende de qual destes dois mínimos locais do potencial de Gibbs é o mínimo mais baixo, ou absoluto. é claro da fig. (9.10) que o estado C é o verdadeiro estado físico para este valor da pressão e temperatura.

Quando a pressão é ainda mais lentamente aumentada, o único ponto D é atingido. Neste ponto a superfície μ intercepta a si mesmo, como mostrado na fig. (9.10), e o mínimo absoluto de μ ou G consequentemente vem dos outros ramos da curva. Assim na pressão $P_E = P_Q$, que é maior que P_D, o estado físico é Q. Abaixo de P_D o ramo do lado direito da isoterma na fig. (9.9a) é o ramo fisicamente significante, enquanto acima de P_D o ramo da esquerda é o fisicamente significante. *A isoterma física assim deduzida da isoterma hipotética da fig. (9.9) é portanto mostrada na fig. (9.12).*

A isoterma da fig. (9.9) pertence a uma “relação fundamental básica"; aquela da fig. (9.12) pertence a “relação fundamental básica"estável.

Figura (9.12) A isoterma física de van der Waals. A isoterma “básica"é $SOMKFDA$, mas a construção de áreas iguais converta esta para a isoterma física $SOKDA$.

Os pontos D e O são determinados pela condição que $\mu_D = \mu_O$ ou, da equação (9.17)

$$\int_D^O v(P)dP = 0 \tag{9.18}$$

onde a integral é tomada ao longo da isoterma hipotética. Referindo à fig. (9.9), veremos que esta condição pode ser dada uma interpretação gràfica direta quebrando a integral em várias porções

$$\int_D^F vdP + \int_F^K vdP + \int_K^M vdP + \int_M^O vdP = 0 \tag{9.19}$$

e rearranjando como segue

$$\int_D^F vdP - \int_K^F vdP = \int_M^K vdP - \int_M^O vdP \tag{9.20}$$

Agora a integral $\int_D^F vdP$ é a área sob o arco DF na fig. (9.12) e a integral $\int_K^F vdP$ é área sob o arco KF. A diferença nestas integrais é a área na região fechada $DFKD$, ou a área marcada I na fig. (9.12). Similarmente, o lado direito da equação (9.20) representa a área II na fig. (9.12), e os únicos pontos O e D são portanto determinados pela condição gràfica

$$\text{área I} = \text{área II} \tag{9.21}$$

é apenas após a isoterma nominal (não monoatônica) ter sido truncada por esta construção de área que ela representa uma verdadeira isoterma física.

não existe apenas uma variação no volume molar na transição de fase, mas existem variações não nulas associadas na energia molar e na entropia molar também. A variação na entropia pode ser calculada integrando a

garndeza

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \tag{9.22}$$

ao longo da isoterma hipotética $OMKFD$. Alternativamente, pelo diagrama mnemônico termodinâmico, podemos escrever

$$\Delta s = s_D - s_O = \int_{OMKFD} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \tag{9.23}$$

Uma interpretação geométrica desta diferença de entropia, em termos da área entre isotermas vizinhas, é mostrado na fig. (9.13).

Figura (9.13)

A descontinuidade na entropia molar. A área entre isotermas adjacentes está relacionada à descontinuidade na entropia e daí ao calor latente.

Quando o sistema é transformado a temperatura e pressão fixas da fase pura O para a fase pura D, ele absorve uma quantidade de calor por mol igual a $l_{DO} = T\Delta s$. A variação no volume por mol É $\Delta v = v_D - v_O$, e esta está associada com uma transferência de trabalho igual a $P\Delta v$. Consequentemente, a variação total na energia molar é

$$\Delta u = u_D - u_O = T\Delta s - P\Delta v \tag{9.24}$$

Cada isoterma, tal como aquela da fig. (9.12), tem agora sido classificada em três regiões. A região SO está na fase líquida. A região DA está na fase gasosa. A região chara OKD corresponde a uma mistura das duas fases. daí o plano inteiro $P - v$ é classificado por fases, como mostrado na fig. (9.14). A região mista líquido–gás está limitada pela curva tipo parábola invertida ligando as extremidades das regiões chatas de cada isoterma.

Dentro da região de duas fases qualquer ponto dado denota uma mistura das duas fases nas extremidades da porção chata da isoterma passando Através daquele ponto. A fração do sistema que existe em cada das duas fases é governada pela “regra da alavanca (lever rule)". Suponha que os volumes molares nas duas extremidades da região chata da isoterma sejam v_ℓ e v_g (sugerindo mas não exigindo que as duas fases sejam líquido e gás, em definitivo). Seja $v = V/N$ o volume molar do sistema misto. então x_ℓ e x_g são as frações molares das duas fases

$$V = nv = Nx_\ell v_\ell + Nx_g v_g \tag{9.25}$$

da qual determina-se facilmente que

$$x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} \tag{9.26}$$

e

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} \tag{9.27}$$

Isto é, um ponto intermediàrio sobre a porção chata da isoterma implica uma fração molar de cada fase que é igual a distância fracional do ponto ao final *oposto* da região chata. Assim o ponto Z na fig. 9.14 denota um sistema misto

líquido-gás com a fração molar da fase líquida igual ao “comprimento"ZD dividido pelo “comprimento"OD. Esta é a regra da alavanca, muito conveniente e ilustrativa.

Figura (9.14)

Classificação por fases do diagrama $P - v$.

O vértice da região de duas fases, ou o ponto em O$''$ e D$''$ coincidem na Fig. (9.14), corresponde ao *ponto crítico* – a terminação da curva de coexistência gás–líquido na fig. (9.1a). Para temperaturas acima da temperatura crítica as isotermas são monoatônicas (fig. (9.14)) e o potencial de Gibbs molar não mais é reentrante (fig. (9.10)).

Exatamente como um diagrama $P - v$ exibe uma região de duas fases, associada com a descontinuidade no volume molar, assim um diagrama $T - s$ exibe uma região de duas fases associada com a descontinuidade na entropia molar.

Exemplo 1

Determine a temperatura crítica T_{cr} e a pressão crítica P_{cr} para um sistema descrito pela equação de estado de van der Waals. Escreva a equação de estado de van der Waals em termos das variáveis reduzidas $\tilde{T} \equiv T/T_{cr}$, $\tilde{P} \equiv P/P_{cr}$ e $\tilde{v} \equiv v/v_{cr}$.

solução

O estado crítico coincide com o ponto de inflexão horizontal da isoterma, ou

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_{cr}} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_{cr}} = 0.$$

(Por que?) Resolvendo estas duas equações simultâneas temos

$$v_{cr} = 3b, \quad P_{cr} = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_{cr} = \frac{8a}{27b}$$

de onde podemos escrever a equação de van der Waals em variáveis reduzidas.

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}$$

Exemplo 2

Calcule a forma funcional da fronteira da região de duas fases no plano $P - T$ para um sistema descrito pela equação de estado de van der Waals.

solução

Trabalharemos com variáveis reduzidas, como definido no exemplo precedente. Consideremos uma temperatura fixa e executemos uma construção de Gibbs de áreas iguais sobre a isoterma correspondente. As extremidades da região de duas fases, correspondendo à temperatura reduzida $\tilde{T}$, será $\tilde{v}_g$ e $\tilde{v}_\ell$. A construção de áreas iguais correspondendo às equações (9.27) e (9.21) é

$$\int_{v_\ell}^{v_g} \tilde{P} d\tilde{v} = \tilde{P}_\ell(\tilde{v}_g - \tilde{v}_\ell)$$

onde $\tilde{P}_\ell = \tilde{P}_g$ é a pressão reduzida na qual a transição de fase ocorre (na temperatura reduzida dada). O leitor deveria desenhar a isoterma, identificar o significado de cada lado da equação precedente, e reconciliar esta forma da declaração com a aquela das equações (9.20) e (9.21); ele ou ela também deveria justificar o uso de variáveis reduzidas na equação. cálculo direto da integral dar

$$\ln(3\tilde{v}_g - 1) + \frac{9}{4\tilde{T}}\frac{1}{\tilde{v}_g} - \frac{1}{3\tilde{v}_g - 1} \ln(3\tilde{v}_\ell - 1) + \frac{9}{4\tilde{T}}\frac{1}{\tilde{v}_\ell} - \frac{1}{3\tilde{v}_\ell - 1}$$

solução simultânea desta equação e da equação de van der Waals para $\tilde{v}_g(\tilde{P}, \tilde{T})$ e $\tilde{v}_\ell(\tilde{P}, \tilde{T})$ fornece $\tilde{v}_g$, $\tilde{v}_\ell$ e $\tilde{P}$ para cada valor de $\tilde{T}$.

PROBLEMAS

9.4-1. Mostre que a diferença nos volumes molares Através da curva de coexistência é dado por $\Delta v = -P^{-1}\Delta f$.

9.4-2. Derive as expressões para v_c, p_c e T_c dados no Exemplo 1.

9.4-3. Usando as constantes de van der Waals para H_2O, como dado na Tabela (3.1), calcule a temperatura e pressão crítica da água. Como isto compara com o valor observado $T_c = 647.05$ K (Tabela (10.1))?

9.4-4. Mostre que para temperaturas suficientemente a isoterma de van der Waals intercepta o eixo $P = 0$, prevendo uma região de pressão negativa. Determine a temperatura abaixo da qual a isoterma exibe este comportamento não físico.

sugestão: Faça $\tilde{P} = 0$ na equação de van der Waals reduzida e considere a condição que a equação quadràtica resultante para a variável $\tilde{v}^{-1}$ possui duas rízes reais.

Resposta:

$$\tilde{T} = 27/32 \simeq 0.84$$

9.4-5. é a equação fundamental de um fluido de van der Waals, como dado na seção (3.5) uma “relação fundamental básica"? Por que?

9.4-6. Derive explicitamente a relação entre $\tilde{v}_g$, $\tilde{v}_\ell$ e $\tilde{T}$, como dado o Exemplo 2.

9.4-7. Uma substância particular satisfaz a equação de estado de van der Waals. A curva de coexistência é graficada no plano $\tilde{P}$, $\tilde{T}$, de modo que o ponto crítico está em $(1, 1)$. Calcule a pressão reduzida da transição para $\tilde{T} = 0.95$. Calcule os volumes molares reduzidos para as fases correspondentes a gás e líquido.

Resposta:

Figura (9.15)
A isoterma $\tilde{T} = 0.95$.

A isoterma $\tilde{T} = 0.95$ é mostrada na fig. (9.15). Contando os quadrados permite a construção de áreas iguais mostradas, dando as raízes aproximadas indicadas na figura. Refinamentos destas raízes pelo método analítico do Exemplo 2 produz

$\tilde{P} = 0.814$, $\tilde{v}_g = 1.71$ e $\tilde{v}_\ell = 0.683$.

9.4-8. Usando os dois pontos em $\tilde{T} = 0.95$ e $\tilde{T} = 1$ sobre a curva de coexistência de um fluido obedecendo a equação de estado de van der Waals (Problema 9.4-7), calcule o calor latente de vaporização médio sobre este intervalo. Especificamente aplique este resultado ao H_2O.

9.4-9. Faça o gráfico das isotermas de van der Waals, nas variáveis reduzidas, para $T = 0.9T_c$. Faça uma construção de áreas iguais contando os quadrados sobre o papel milimetrado. Confirme e refine esta estimativa pelo método do Exemplo 2.

9.4-10. Repita o problema 9.4-8 no intervalo $0.90 \leq \tilde{T} \leq 0.95$, usando os resultados dos Problemas 9.4-7 e 9.4-9. O calor latente vaia quando a temepratura aproxima-se de T_c? Qual é o valor esperado do calor latente precisamente em T_c? O calor latente de vaporização da água a pressão atmosférica é $\simeq 540$ calorias por grama. Este valor é qualitativamente consistente com a tendência sugerida pelo nosso resultado?

9.4-11. Dois moles de um fluido de van der Waals são mantidos a temperatura $T_c = 0.95T_c$ em um volume de 200 cm^3. Determine o número de moles e volume de cada fase. Use as constante de van der Waals para o oxigênio.

9.5 Atributos gerais de transições de fase de primeira ordem

Nossa discussão de transições de primeira ordem tem se baseado na forma geral de isotermas realísticas, das quais a isotermas de van der Waals é um representante característico. O problema pode ser visto de uma perspectiva mais geral baseado na convexidade ou concavidade dos potenciais termodinâmicos.

Considere um potencial termodinâmico geral, $U[P_s, \cdots, P_t]$, que é uma função de S, X_1, $X-2$, $\cdots$, X_{s-1}, P_s, $\cdots$, P_t. O critério de estabilidade é que $U[P_s, \cdots, P_t]$ deve ser uma função convexa de seus parâmetros extensivos e uma função côncava de seus parâmetros intensivos. Geometricamente, a função deve estar acima de seus hiperplanos tangentes no subespaço $X_1, \cdots, X_{s-1}$ e abaixo de seus planos tangentes no subespaço $P_s, \cdots, P_t$.

Considere a função $U[P_s, \cdots, P_t]$ como uma função de X_j, suponhaque ele tenha a forma mostrada na fig. (9.16a). Uma linha tangente DO é também mostrado. Nota-se que a função está acima desta linha tangente. Ela também está acima de todas as linhas tangentes desenhadas em pontos à esquerda de D ou a direita de O. A função

não está acima de linhas tangentes desenhadas para pontos intermediários entre D e O. A curvatura local do potencial é positiva para todos os pontos exceto aqueles entre os pontos F e M. Contudo uma transição de fase ocorre da fase em D para a fase em O. A curvatura global falha (torna-se negativa) em D antes que a curvatura local falhe em F.

Figura (9.16)

Reconstrução da estabilidade para um potencial geral

O potencial termodinâmico "retificado"$U[P_s, \cdots, P_t]$ consiste do segmento AD na fig. (9.16a), do segmento de linha reta DO entre as duas fases, e do segmento original OR.

Um ponto intermediário sobre o segmento de linha reta, tal como Z, corresponde a uma mistura de fases D e O. A fração molar da fase D varia linearmente da unidade a zero quando Z move-se do ponto D para o ponto O, do qual imediatamente segue que

$$X = \frac{(X_j^O - X_j^Z)}{(X_j^O - X_j^D)}$$

Isto é novamente a "regra da alavanca".

O valor do potencial termodinâmico $U[P_s, \cdots, P_t]$ no estado misto (isto é, em Z) claramente é menos que aquela no estado puro (sobre a curva inicial correspondendo a X_j^Z). Assim o estado misto dado pela construção da linha reta minimiza $U[P_s, \cdots, P_t]$ e corresponde ao estado de equilíbrio físico do sistema.

A dependência de $U[P_s, \cdots, P_t]$ de um parâmetro intensivo P_s está sujeito a considerações semelhantes, que deveria agora parecerer familiar. O potencial de Gibbs $U[T, P] = N\mu(T, P)$ é um exemplo particular estudado na seção precedente. A curvatura local é negativa exceto para o segmento MF (fig. 9.16b). Mas o segmento MD está acima, em vez de abaixo, a tangente traçada para o segmento ADF em D. Apenas a curva $ADOR$ está em toda parte abaixo das linhas tangentes, portanto satisfazendo as condições de estabilidade local.

Assim os resultados particulares da seção precedente são de aplicabilidade muito geral para todos os potenciais termodinâmicos.

9.6 Transições de primeira ordem em sistemas de multicomponentes – regra de fase de Gibbs

Se um sistema apresenta mais que duas fases, como a água (relembre da fig. (9.1)), o diagrama de fases pode tornar-se muito elaborado. Em sistemas de multicomponentes o diagrama de fases bidimensional é trocado por um espaço multidimensional, e a possível complexidade parece escalar rapidamente. Felizmente, contudo, a complexidade permissível é severamente limitada pela "regra de fase de Gibbs". Esta restrição sobre a forma das fronteiras de estabilidade da fase aplica-se a sistemas de uma componente bem como a sistemas de mulicomponentes, mas é conveniente para explorar diretamente no caso geral.

O critério de estabilidade, como desenvolvido no capítulo 8, aplica-se a sistemas de multicomponentes bem como a sistemas de uma componente. é necessário apenas considerar os vários número de moles das componentes como parâmetros extensivos que sejam completamente análogos ao volume V e a entropia S. Especificamente, para um sistema de uma componente a relação fundamental é da forma

$$U = U(S, V, N) \tag{9.28}$$

ou, na forma molar

$$u = u(s, v) \tag{9.29}$$

Para um sistema de multicomponentes a relação fundamental é

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \cdots, N_r) \tag{9.30}$$

e a forma molar é

$$u = u(s, v, x_1, x_2, \cdots, x_{r-1}) \tag{9.31}$$

As frações molares $x_j = N_j/N$ somam a unidade, de modo que apenas $r - 1$ das x_j são independentes, e apenas $r - 1$ das frações molares aparecem como variáveis independentes na equação (9.31). Tudo isso é (ou deveria ser) familiar, mas é repetido aqui para frisar que o formalismo é completamente simétrico nas variáveis s, v, x_1, $\cdots$, x_{r-1}, e que o critério de estabilidade pode ser interpretado desta maneira. No estado de equilíbrio a energia, a entalpia, e os potencias de Helmholtz e Gibbs são funções convexas das frações molares x_1, x_2, $\cdots$, x_{r-1} (veja os probelams 9.6-1 e 9.6-2).

Se o critério de estabilidade não é satisfeito em sistemas de multicomponentes uma transição de fase novamente ocorre. As frações molares, como as entropias molares e os volumes molares, diferem em cada fase. Assim as fases geralmente são diferentes na composição total. Uma mistura de sal (NaCl) e água levada a temperatura de ebulição sofre uma transição de fase em que a fase gasosa é quase água pura, enquanto a fase líquida coexistente contém ambos os constituintes – a diferença na composição entre as duas fases neste caso é a base da purificação por destilação.

Dado o fato que uma transição de fase ocorre, ou em um sistema de uma componente ou em sistema de multicomponentes, somos colocados frente ao problema de como tal sistema de multifases pode ser tratado dentro da estrutura da teoria termodinâmica. A solução é simples de fato, pois necessitamos apenas considerar cada fase separada como um sistema simples e o sistema dado como um sistema composto. A “parede"entre os sistemas simples ou fases é então completamente não restritiva e pode ser analisada pelos métodos apropriados a paredes não restritivas.

Como um exemplo considere um vasilhame mantido a temperatura T e pressão P e contendo uma mistura de duas componentes. Observa-se que o sistema contém duas fases: a fase líquida e a fase sólida. Desejamos determinar a composição de cada fase.

Os potenciais químicos da primeira componente na fase líquida são $\mu_1^{(L)}(T, P, x_1^{(L)})$ e $\mu_2^{(S)}(T, P, x_2^{(S)})$; deveria ser notado que diferentes formas funcionais de μ_1 são apropriados a cada fase. A condição de equilíbrio com respeito à transferência da primeira componente de fase para fase é

$$\mu_1^{(L)}(T, P, x_1^{(L)}) = \mu_1^{(S)}(T, P, x_1^{(S)}) \tag{9.32}$$

Similarmente, os potenciais químicos da segunda componente são $\mu_2^{(L)}(T, P, x_1^{(L)})$ e $\mu_2^{(S)}(T, P, x_1^{(S)})$; podemos escrever estes em termos de x_1 em vez de x_2 por que $x_1 + x_2$ é a unidade em cada fase. Assim igualando $\mu_2^{(L)}$ e $\mu_2^{(S)}$ fornece uma segunda equação, que, com a equação (9.32), determina $x_1^{(L)}$ e $x_1^{(S)}$.

Suponha que três fases coexistentes sejam observadas no sistema anterior. Denotando estes por I, II, e III, temos para a primeira componente

$$\mu_1^I(T, P, x_1^I) = \mu_1^{II}(T, P, x_1^{II}) = \mu_1^{III}(T, P, x_1^{III}) \tag{9.33}$$

e um par semelhante de equações para a segunda componente. Assim temos quatro equações e apenas três variáveis de composição: x_1^I, x_1^{II}, e x_1^{III}. Isto significa que não estamos livres para especificar ambos T e P de antemão, mas se T é especificado então então as quatro equações determinam P, x_1^I, x_1^{II} e x_1^{III}. Embora seja possível selecionar ambos a temperatura e a pressão arbitrariamente, e então determinar um estado de duas fases, um estado de três fases pode existir apenas se para uma pressão particular se a temperatura for especificada.

No mesmo sistema podemos indagar a respeito da existência de um estado no qual quatro fases coexistem. análogo à equação (9.33), temos três equações para a primeira componente e três para a segunda. Assim temos seis equações envolvendo T, P, x_1^I, x_1^{II}, x_1^{III} e x_1^{IV}. Isto significa que podemos ter quatro fases coexistentes apenas para uma temperatura e pressão univocamente definida, nenhuma das quais pode ser arbitrariamente preselecionada pelo experimentador mas que são propriedades únicas do sistema.

Cinco fases não podem coexistir em um sistema de duas componentes, pois as oito equações resultantes então superdeterminariam as setes variáveis (T, P, x_1^I, $\cdots$, x_1^V), e nenhuma solução seria possível em geral.

Podemos facilmente repetir a contagem anterior de variáveis para um sistema de multicomponentes, multifases. Em um sistema com r componentes os potenciais químicos na primeira fase são funções das variáveis, T, P, x_1^I, x_2^I, $\cdots$, x_{r-1}^I. Os potenciais químicos na segunda fase são funções de T, P, x_1^{II}, x_2^{II}, $\cdots$, x_{r-1}^{II}. Se existem M fases, o conjunto completo de variáveis independentes assim consiste de T, P, e $M(r-1)$ frações molares; $2 + M(r-1)$ variáveis no total. Existem $M - 1$ equações da igualdade de potenciais químicos para cada componente, ou um total de $r(M-1)$ equações. Portanto o número f de variáveis, que pode ser arbitrariamente atribuído, é $[2 + M(r-1)] - r(M-1)$, ou

$$f = r - M + 2 \tag{9.34}$$

O fato que $r - M + 2$ variáveis do conjunto T, P, x_1^I, x_2^I, $\cdots$, x_{r-1}^M podem ser atribuídas arbitrariamente em um sistema com r componentes e M fases é a *regra de fases de Gibbs*.

A quantidade f pode ser interpretada alternativamente como o número de *graus de liberdade termodinâmicos*, introduzidos anteriormente na seção (3.2) e definidos como o número de *parâmetros intensivos* capazes de variações independentes. Para justificar esta interpretação agora contamos o número de graus de liberdade termodinâmicos de um modo direto, e mostramos que este número concorda com a equação (9.34).

Para um sistema de uma componente em fase simples existem dois graus de liberdade, a relação de Gibbs-Duhem eliminando uma das três variáveis T, P, μ. Para um sistema de uma componente com duas fases três são os

parâmetros intensivos (T, P, e μ, cada constante de fase para fase) e existem duas relações de Gibbs-Duhem. Existe assim um grau de liberdade. Na fig. (9.1) pares de fases desta forma coexistem sobre regiões unidimensionais (curvas).

Se temos três fases coexistentes de um sistema de uma componente, as três relações de Gibbs-Duhem determinam completamente os três parâmetros intensivos T, P, e μ. As três fases podem coexistir apenas em uma região única sem dimensão, ou seja, um ponto; os vários "pontos triplos"na fig. (9.1).

Para um sistema de multicomponente e multifases o número de graus de liberdade pode ser contado facilmente de uma forma semelhante. Se o sistema possui r componentes, existem $r + 2$ parâmetros intensivos: T, P, μ_1, μ_2, $\cdots$, μ_r. Cada destes parâmetros é uma constante de fase para fase. Mas em cada das M fases existe uma relação de Gibbs-Duhem. Estas M relações reduzem o número de parâmetros independentes para $(r + 2) - M$. O número de graus de liberdade f é portanto $r - M + 2$, como dado na equação (9.34).

A regra de fase de Gibbs portanto pode ser afirmada como segue. *Em um sistema com r componentes e M fases coexistentes é possível arbitrariamente pre-atribuir $r - M + 2$ variáveis do conjunto T, P, x_1^I, x_2^I, $\cdots$, x_{r-1}^M ou do conjunto (T, P, μ_1, μ_2, $\cdots$, μ_r).*

é agora um assunto simples confirmar que a regra de fase de Gibbs fornece os mesmos resultados para sistemas de uma componente e sistemas de duas componentes como encontrados nos vários paràgrafos precedentes. Para sistemas de uma componente $r = 1$ e $f = 0$ se $M = 3$. Isto concorda com nossas conclusão anterior que o ponto triplo é um estado único para um sistema de uma componente. De maneira semelhante, para os sistemas de duas componentes vimos que quatro fases coexistem em um único ponto ($f = 0$, $r = 2$, $M = 4$), que a temperatura poderia ser arbitrariamente atribuída para o sistema de três fases ($f = 1$, $r = 2$, $M = 3$), e que ambos T e P poderiam ser arbitrariamente atribuido ao sistema de duas fases ($f = 2$, $r = 2$, $M = 2$).

PROBLEMAS

9.6-1. Em um sistema particular, soluto A e soluto B são cada dissolvidos em um solvente C.

a) Qual é a dimensionalidade do espaço no qual as regiões de fase existem?

b) Qual é a dimensionalidade da região sobre a qual duas fases coexistem?

c) Qual é a dimensionalidade da região sobre a qual as três fases coexistem?

d) Qual é o número máximo de fases que podem coexistir neste sistema?

9.6-2. Se g, a função de Gibbs molar, é uma função convexa de x_1, x_2, $\cdots$, x_{r-1}, mostre que uma mudança de variáveis para x_2, x_3, $\cdots$, x_r resulta em tornar g uma função convexa de x_2, x_3, $\cdots$, x_r. Isto é, mostre que a condição de convexidade do potencial de Gibbs molar é independente da escolha da fração molar redundante.

9.6-3. Mostre que as condições de estabilidade em um sistema de multicomponentes exige que o potencial de Gibbs molar μ_j de qualquer componente será uma função crescente da fração molar x_j daquela componente, ambos a v constante e a P constante, e ambos a s constante e a T constante.

9.7 Diagramas de fases para sistemas binários

A regra de fase de Gibbs (equação (9.34)) fornece a base para o estudo das possíveis formas assumidaspelo diagrama de fases. Estes diagramas de fases, particularmente para sistemas binários (duas componentes) ou ternàrios (três componentes), são de grande importância prática em metalúrgia e físico-química, e muito trabalho tem sido feito sobre sua classificação. Para ilustrar a aplicação da regra de fase, discutiremos dois diagramas típicos para sistemas binários.

Para um sistema de uma componente a função de Gibbs por mol é uma função da temperatura e pressão. como na representação tridimensional da fig. (9.11). O “diagrama de fases"no plano $T - P$ bidimensional (tal como fig. (9.1)) é uma projeção da curva de interseção (da superfície μ consigo mesmo) sobre o plano $T - P$.

Para um sistema binário a função de Gibbs molar $G/(N_1 + N_2)$ é uma função das três variáveis T, P, e x_1. O análogo da fig. (9.11) é então quadridimensional, e o análogo do diagrama de fases $T - P$ é tridimensional. Isto é obtido pela projeção da “hipercurva"de interseção sobre o “hiperplano"P, T, x_1.

Figura (9.17)

O diagrama de fases tridimensional de um sistema binário gás–líquido típico. As secções bidimensionais são planos de pressão constante, com $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$.

O diagrama de fases tridimensional para um sistema simples porém comum do tipo binário gás–líquido está mostrado na fig. (9.17). Por razões óbvias de conveniência gràfica o espaço tridimensional É representado por uma séie de seções com pressão constante bidimensionais. Em um valor fixo da fração molar x_1 e pressão fixa a fase gasosa é estável a altas temperaturas e a fase líquida é estável a baixas temperaturas. Em uma temperatura tal como aquela rotulada C na fig. (9.17) o sistema separa-se em duas fases – uma fase líquida em A e uma fase gasosa em B. A composição no ponto C na fig. (9.17) é análoga ao volume no ponto Z na fig. (9.14) e uma forma da regra de alavanca é claramente aplicável.

A região marcada “gás"na fig. (9.17) é uma região tridimensional, e T, P, e x_1 podem ser variados independentemente dentro desta região. Isto é verdadeiro também para a região marcada “líquida". Em cada caso $r = 2$, $M = 1$, e $f = 3$.

O estado representado pelo ponto C na fig. (9.17) é realmente um estado de duas fases, composto de A e B. Assim apenas A e B são pontos físicos, e a região hachurada ocupada pelo ponto C é um tipo de “buraco"não físico no diagrama. A região de duas fases é a superfície englobando o volume sombreado na fig. (9.17). Esta superfície é bidimensional ($r = 2$, $M = 2$, $f = 2$). Especificando T e P determina-se x_1^A e x_1^B univocamente.

Se um líquido binário com a fração molar x_1^A é aquecida a pressão atmosférica, seguiremos uma linha vertical no diagrama apropriado na fig. (9.17). Quando ela alcanca o ponto A, ele inicia a ferver. O vapor que escapa terá a composição apropriada ao ponto B.

Figura (9.18)

Diagrama de fases típico para um sistema binário a pressão constante.

Um tipo comum de diagrama de fases para um sistema líquido– sólido, de duas componentes está indicado esquematicamente na fig. (9.18) em que apenas uma secção de pressão constante é mostrada. Duas fases sólidas distintas, de diferentes estruturas cristalinas, existe: Uma é rotulada por α e a outra é rotulada por β. A curva $BDHA$ é chamada a curva de liquefação, e as curvas BEL e ACJ são chamadas as curvas de solidificação. O ponto G corresponde a um sistema de duas fases – algum líquido em HE e algum um sólido em F. O ponto K corresponde ao sólido α em J mais o sólido β em L.

Se um líquido com composição x_H é resfriado, o rpimeiro sólido a precipitar possui composição x_F. Se é desejado ter o sólido precipitado com a mesma composição que o líquido, é necessário iniciar com um líquido de composição x_D. Um líquido desta composição é chamado uma solução *eutética*. Uma solução eutética congela bruscamente e homogeneamente, produzindo boas peças de liga na prática metalúrgica.

As curvas de liquefação e solidificação são os traços de superfícies bidimensionais no espaço completo $T - x_1 - P$. O ponto eutético D é o traço de uma curva no espaço completo $T - x_1 - P$. O eutético é uma região de três fases, em que líquido em D, sólido β em E, e sólido α em C podem coexistir. O fato que um sistema de três fases pode existir sobre uma curva unidimensional segue da regra de fase ($r = 2$, $M = 3$, $f = 1$).

Suponha que iniciemos em um estado tal como N na fase líquida. Mantendo T e x_1 constantes, decrescemos a pressão de modo que seguiremos uma linha reta perpendicular ao plano da fig. (9.18) no espaço $T - x_1 - P$. Eventualmente chegaremos a uma superfície de duas fases, que representa a transição de fase líquido–gás. Esta transição de fase ocorre a uma pressão particular para a temperatura dada e a composição dada. Similarmente, existe uma outra pressão particular que corresponde a temperatura e composição do ponto Q e para a qual o sólido β está em equilíbrio com seu próprio vapor. A cada ponto T, x_1 podemos associar uma pressão particular P neste modo. então um diagrama de fases pode ser desenhado, como mostrado na fig. (9.19). Este diagrama de fases difere daquele da fig. (9.18) no qual a pressão em cada ponto é diferente, e cada ponto representa no mínimo um sistema de duas fases (da quais uma fase é o vapor). A curva $B'D'$ é agora uma curva unidimensional ($M = 3$, $f = 1$), e o ponto eutético D' é um ponto único ($M = 4$, $f = 0$). O ponto B' é o ponto triplo da primeira componente pura e o ponto A' é o ponto triplo da segunda componente pura.

Figura (9.18)

Diagrama de fases para um sistema binário em equilíbrio com sua fase vapor.

Embora as Figs. (9.18) e (9.19) sejam muito semelhantes na aparência geral, elas são claramente muito

diferentes em significado, e confusão pode facilmente aparecer da falha em distinguir cuidadosamente entre estes dois tipos de diagramas de fases. As formas detalhadas de diagramas de fases pode tomar uma miríade de diferenças em detalhes, mas a dimensionalidade das intersecções dos várias regiões de multifases é determinada inteiramente pela regra de fase.

PROBLEMAS

9.7-1. O diagrama de fases de uma solução de A em B, a pressão de 1 atm, é como mostrado. A curva limite superior da região de duas fases pode ser representada por

$$T = T_0 - (T_0 - T_1)x_A^2$$

Figura sem número

Diagrama de fases para o problema 9.7-1.

A curva limite inferior pode ser representada por

$$T = T_0 - (T_0 - T_1)x_A(2 - x_A)$$

Um becker contendo igual número de moles de A e B é levado até sua temperatura de ebulição. Qual é a composição do vapor quando ele inicia a ferver? OA fervura tende a aumentar ou diminuir a fração molar de A no líquido restante?

Resposta:

$$x_A(\text{vapor}) = 0.866$$

9.7-2. Mostre que se uma pequena fração $(-dN/N)$ do material é evaporado o sistema tomando como referência o problema 9.7-1, a variação na fração molar no líquido restante é

$$dx_A = -\left[(2x_A - x_A^2)^{\frac{1}{2}} - x_A\right](frac{-dN}{N})$$

9.7-3. O diagrama de fases de uma solução de A em B, a pressão de 1 atm e na região de pequenas frações molares $(x_A << 1)$ é como mostrado. A curva limite superior da região de duas fases pode ser representada por

$$T = T_0 - Cx_A$$

e curva limite inferior por

$$T = T_0 - Dx_A$$

em que C e D são constantes positivas ($D > C$).

Figura sem número

Diagrama de fases para o problema 9.7-3.

Suponha que um líquido de fração molar x_A^o é levado a ferver e mantido fervendo até que reste apenas uma fração (N_f/N_i) do material; dedudza uma expressão para a fração molar final de A.

Mostre que se $D = 3C$ e se $N_f/N_i = 1/2$, a fração molar final da componente A é um quarto do seu valor inicial.

Capítulo 10

FENÔMENOS CRÍTICOS

10.1 Termodinâmica na vizinhança do ponto crítico

A estrutura inteira da termodinâmica, como descrito nos capítulos precedentes, parecia na metade do século ser logicamente completa, mas esta estrutura ruiu frente a detalhes aparentemente menores. Estes detalhes tinha a ver com a propriedades de sistemas na vizinhança do ponto crítico. A termodinâmica clássica previa corretamente que várias "suscetibilidades generalizadas"(calores específicos, compressibilidades, suscetibiliddes magnéticas, etc) deveriam divergir no ponto crítico, e a estrutura geral da termodinâmica clássica sugere fortemente a forma analítica (ou "contorno") destes divergências. As susceptibilidades generalizadas divergem, mas a forma analítica da divergência não era como o esperado. Além disso as divergências exibiam regularidades indicativas de um princípio subjacente (básico) integrador inexplicável pela termodinâmica clássica.
observações das enormes flutuações nos pontos críticos datam de 1869, quando T. Andrews[1] relatou a "opalescência crítica"dos fluidos. O espalhamento de luz pelas enormes flutuações de densidade fornecem à água um aspecto leitoso e opaco em ou muito próximo a temperatura e pressão críticas (647.29 K, 22.09 MPa). Aquecendo ou resfriando a água uma fração de Kelvin restaura-a a seu estado transparente normal.

De maneira semelhante, a suscetibilidade magnética diverge para um sistema magnético próximo a sua transição crítica, e novamente as flutuações no momento magnético são divergentes.

Uma variedade de outros tipos de sistemas exibem transições críticas ou de segunda ordem; várias estão listadas na Tabela (10.1) junto com o correspondente "parâmetro de ordem"(a quantidade termodinâmica que exibe flutuações divergentes, análogas ao momento magnético).

TABELA (10.1)

Exemplos de ponos críticos e seus parâmetros de ordem*

[1] T. Andrews, *Phil. Trans. Royal Soc*. **159**, 575 (1869).

Ponto crítico	*parâmetro de ordem*	*Exemplo*	T_{cr}
líquido–gás	Volume molar	H_2O	647.05
Ferromagnético	Momento magnético	Fe	1044.0
Antiferromagnético	Momento magnético subrede	FeF_2	78.26
linha λ no ^{4}He	Amplitude mecânico-quântico ^{4}He	^{4}He	1.8 – 2.1
Supercondutividade	Amplitude par de eletron	Pb	7.19
Mistura binària de fluidos	Segregação fracional de componentes	CCl_4–C_7F_{14}	301.78
Liga binària	Fração de uma espécie atômica em uma subrede	Cu–Zn	739
Ferroelétrica	Momento de dipolo elétrico	Sulfato de triglicina	322.5

* Adaptado de Shang-Keng Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena* (Addison-Wesley Advanced Book Program, CA, 1976. Usado com permissão).

A fim de fixar estas idéias preliminares de um modo específico focalizemos nossa atenção na transição gás–líquido em um fluído. Considere primeiro um ponto P, T sobre a curva de coexistência; dois mínimos locais do *potencial de Gibbs subjacente*, então competem, como na fig. (10.1) (pàgina ***). Se o ponto de interesse for movido para fora da curva de coexistência em qualquer direção então um ou outro dos dois mínimos tornar-se-ia mais baixo. Os dois estados físicos, correspondendo aos dois mínimos, possuem valores de volume molar, de entropia molar, etc muito diferentes. Estes dois estados correspondem, naturalmente, a duas fases que competem na transição de fase de primeira ordem.

Figura (10.1)

A competição dos dois mínimos do potencial de Gibbs subjacente próximo a curva de coexistência

Suponha que o ponto P, T sobre a curva de coexistência seja escolhido mais próximo ao ponto crítico. Quando o ponto aproxima-se de T e P críticos os dois mínimos do potencial de Gibbs subjacente se unem. (fig. (10.2))

Figura (10.2)

A fusão dos mínimos do potencial de Gibbs subjacente quando o ponto crítico é apoximado

Para todos os pontos *além* do ponto crítico (sobre a curva de coexistência extendida ou extrapolada) o mínimo é simples e normal (fig. (10.3)). Quando o ponto crítico é alcancado (movendo-se para dentro da curva de coexistência física) o mínimo simples desenvolve uma base achatada, que por sua vez desenvolve uma “saliência"que divide o mínimo achatado em dois mínimos separados. O mínimo simples “bifurca-se"no ponto crítico.

O achatamento do mínimo do potencial de Gibbs na região do estado crítico implica a ausência de uma “força restauradora"de flutuações para longe do estado crítico (no mínimo até a ordem dominante) – daí as flutuações

divergentes.

Esta concepção clássica do desenvolvimento de transições de fase foi formulada por Lev Landau[2], e estendida e generalizada por Laszlo Tisza[3], para formar a teoria clássica padrão de fenômenos críticos. A idéia essencial desta teoria é expandir o potencial termodinâmico subjacente (convencionalmente referido como o "funcional energia livre") em uma série de potências em $T - T_c$, o desvio da temperatura de seu valor $T_c(P)$ sobre a curva de coexistência. As características qualitativas descritas aqui então determinam os sinais relativos dos primeiros coeficientes, e estes termos por sua vez permitem o cálculo do comportamento analítico das suscetibilidades quando T_c aproxima-se da temperatura crítica T_{cr}. Um tratamento completamente análogo de um simples modelo mecânico análogo é dado no exemplo no final desta seção, e um cálculo termodinâmico explícito será executado na seção (10.4). Neste ponto é suficiente reconhecer que a teoria de Landau é simples, direta, e profundamente fundamentada nos postulados da termodinâmica macroscópica; é baseada apenas sobre os postulados mais a suposição razoável de analiticidade do funcional energia livre. Contudo, uma comparação direta das previsões teóricas com as observações experimentais foi por muito tempo estragada pela extrema dificuldade de medir precisamente e controlar a temperatura em sistemas que sejam incipientemente instàveis, com flutuações gigantes.

Figura (10.3)

A descrição clássica do desenvolvimento fr uma transição de fase de primeira ordem. A curva tracejada é a curva de coexistência extrapolada (não física).

Em 1944 Lars Onsager[4] produziu a primeira solução mecânico-estatística rigorosa para um modelo não trivial (O "modelo de Ising bidimensional"), e ele exibiu um tipo de divergência muito diferente daquele esperado. A comuidade científica estava a princípio relutante em aceitar este fato perturbador, particularmente por ser o modelo bidimensional (em vez de tridimensional), e além do mais era uma construção altamente idealizada mantendo muito poucas semelhanças com os sistemas físicos reais. Em 1945 E. A. Guggenheim[5] observou que a forma da curva de coexistência de sistemas fluidos também colocava dúvidas sobre as previsões clássicas, mas não foi até o inicio dos anos 60 medidas precisas[6] forçaram o confronto da falha da teoria clássica de Landau e iniciaram a penosa reconstrução[7] que ocupou as décadas de 60 e 70.

Discernimentos profundamente investigativos sobre a natureza das flutuações crítica foram desenvolvidos por um número de teóricos, incluindo Leo Kadanoff, Michael Fischer, G. S. Rushbrooke, C. Domb, B. Widom, e muitos outros[8], [9]. A construção de uma teoria analítica poderosa ("teoria da renormalização") foi elaborada por

[2] *cf.* L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, 1966.
[3] *cf.* L. Tisza, *Generalized Thermodynamics*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, 1966 (veja particularmente os *papers* 3 e 4).
[4] L. Onsager, *Phys. Rev*. **65**, 117 (1944).
[5] E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
[6] *cf.* P. Heller and G. B. Benedek, Phys. Rev. Let. **8**, 428 (1962)
[7] *cf.* H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford Univ. Press, New York and Oxford, 1971
[8] *cf.* H. E. Stanley, Ibid.
[9] *cf.* P. Pfeuty and G. Toulouse, Introduction to the Renormalization Group and Critical Phenomena, John Wiley and Sons, NY 1977.

Kenneth Wilson, um teórico de altas energias interessado em mecânica estatística como um análogo mais simples para dificuldades semelhantes que afligia a teoria quântica de campo.

A fonte da falha da teoria clássica de Landau pode ser entendida relativamente fàcil, embora dependa de conceitos da mecânica estatística ainda a serem desenvolvidos neste texto. Contudo seremos capazes na seção 10.5 de antecipar aqueles resultados suficientes para descrever a origem da dificuldade em termos pictorial. A correção à teoria pela teoria de renormalização infelizmente está além do alcance deste livro, e simplesmente descreveremos as consequências termodinâmicas gerais da teoria de Wilson. Mas primeiro devemos desenvolveremos uma fundamentação para a descrição da forma analítica de quantidades divergentes, e devemos revisar ambos as expectativas clássicas e as observações experimentais (muito diferentes). A tudo isto o seguinte análogo mecânico é uma introdução simples e explícita.

Exemplo

O análogo mecânico da seção (9.1) fornece discernimentos instrutivos sobre o achatamento do mínimo do potencial termodinâmico no ponto crítico como aquele em que o mínimo bifurca-se em dois mínimos que competem entre si abaixo de T_{cr}. Novamente consideramos um pedaço de cano colocado na forma de um semi-círculo, fechado em ambas as extremidades, estando verticalmente apoiado sobre uma mesa na forma de um $\cup$ invertido, contendo um pistão interno. De ambos os lados do pistão existe 1 mol de um gás ideal monoatômico. As bolas de metal que foram inseridas na seção (9.1) a fim de quebrar a simetria (e portanto produzir uma transição de primeira ordem em vez de uma transiC̈cão de segunda ordem) não estão presentes.

Se θ é o ângulo do pistão com respeito à vertical, $\tilde{R}$ é o raio de curvatura da seção do cano, e Mg é o peso do psitão (despresamos os efeitos gravitacionais sobre o gás), então a energia potencial do pistão é $(Mg\tilde{R})\cos\theta$, e o potencial de Helmholtz é

$$F = U - TS = (Mg\tilde{R})\cos\theta + F_L + F_R$$

O potencial de Helmholtz F_L e F_R dos gases nas seções a esquerda e a direita do cano são dadas por (relembre o problema 5.3-1)

$$F_{L,R} = F'(T) - RT\ln\left(\frac{V_{L,R}}{V_0}\right)$$

onde $F'(T)$ é um função de T apenas. Os volumes são determinadas pela posição θ do pistão

$$V_L = \left(1 - \frac{2\theta}{\pi}\right)V_0, \qquad V_R = \left(1 + \frac{2\theta}{\pi}\right)V_0$$

onde tomamos V_0 como metade do volume total do cano. Segue então que, para θ pequeno,

$$\begin{aligned} F(\theta,T) &= Mg\tilde{R}\left[1 - \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^4}{24} + \ldots\right] + 2F'(T) + RT\left[\left(\frac{2\theta}{\pi}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{2\theta}{pi}\right)^4 + \ldots\right] \\ &= [Mg\tilde{R} + 2F'(T)] + \left(\frac{4}{\pi^2}RT - \frac{1}{2}Mg\tilde{R}\right)\theta^2 + \left(\frac{1}{24}Mg\tilde{R} + \frac{8}{\pi^4}RT\right)\theta^4 + \ldots \end{aligned}$$

O coeficiente de θ^4 é intrinsecamente positivo, mas o coeficiente de θ^2 muda de sinal em uma temperatura T_{cr}

$$T_{cr} = \frac{\pi^2}{8R}(Mg\tilde{R})$$

Para $T > T_{cr}$ existe então apenas um mínimo simples; o pistão se apoia no ápice do cano e os dois gases possuem volumes iguais.

Para $T < T_{cr}$ o estado $\theta = 0$ é um *máximo* do potencial de Helmholtz e existem dois mínimos simétricos em

$$\theta = \pm\sqrt{6}\pi\frac{T_{cr} - T}{24T + \pi^2 T_{cr}}$$

Para $T = T_{cr}$ o potencial de Helmholtz tem um mínimo muito chato, aparecendo apenas dos termos de quarta ordem. flutuações espontâneas portanto experimentam apenas forças restauradoras fracas. O “movimento Browniano"(flutuação da posição do pistão é correspondentemente grande. Além do mais, mesmo uma força trivialmente pequena apliacada ao pistão induziria um deslocamento muito grande; a “suscetibilidade generalizada"diverge.

Embora tenhamos agora visto a maneira com que este modelo desenvolve um funcional de Helmholtz bifurcante na temperatura crítica, pode ser instrutivo também refletir sobre a maneira como uma transição de primeira ordem ocorre a temperaturas mais baixas. Para este propósito alguns parâmetros adicionais devem ser introduzidos, para induzir um mínimo de F relativo ao outro. Podemos simplesmente entortar a mesa ligeiramente, daí induzindo uma transição de primeira ordem de um mínimo para outro. Alternativamente, e mais familiarmente, uma transição de primeira ordem pode ser termicamente induzida. Na seção (9.1) esta possibilidade foi construida no modelo pela inclusão de duas esferas metàlicas de coeficientes de expansão térmico diferentes; um modelo mais apelativo seria aquele no qual os dois gases são ligeiramente não ideais.

Embora este exemplo empregue um sistema mais ou menos artificial, a equação fundamental imita aquela de um sistema termodinâmico homogêneo, e a análise dada acima antecipa muitas características da teoria clássica de Landau a ser descrita na seção (10.4).

10.2 Divergência e estabilidade

A picture descritiva da origem das divergências no ponto crítico, como aludido na seção precedente, é colocada em uma perspectiva iluminadora pelo critério de estabilidade (equação (8.15) e problema 8.2-3)

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P < 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T < 0 \tag{10.1}$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}\right)^2 > 0 \tag{10.2}$$

Este critério de estabilidade expressa as exigências de concavidade do potencial de Gibbs. O “achatamento"do potencial de Gibbs no ponto crítico corresponde a uma falha destas exigências de concavidade. De fato todos os três critérios de estabilidade falham simultaneamente, e α, κ_T, e c_P divergem juntos. Perspectivas adicionais são dadas por um ponto de vista físico, em vez de um ponto de vista formal. Considere um ponto particular P, T sobre a curva de

coexistência de um sistema de duas fases. As isotermas do sistema são qualitativamente similares aquelas mostradas na fig. (10.4) (relembre a fig. (9.12), embora a equação de estado de van der Waals possa não ser quantitativamente relevante). Em particular, as isotermas possuem uma porção no plano $P - T$. Sobre esta porção chata o sistema é uma mistura de duas fases, em concordância com a “regra da alavanca"(seção (9.4)). O volume pode ser aumentado a pressão e temperatura constantes, o sistema respondendo simplesmente alterando a fração molar em cada das duas fases coexistentes. Assim, formalmente, a compressibilidade isotérmica $\kappa_T = -v^{-1}(\partial v/\partial P)_T$ diverge.

Figura (10.4)

Isotermas esquemáticas para um sistema de duas fases.

Novamente considerando este mesmo sistema no estado misto de duas fases, suponha que uma pequena quantidade de calor $Q\ (= T\Delta S)$ é injetado. O calor fornece o calor de transição (o calor de vaporização ou o calor de de fusão) e uma pequena quantidade de matéria transforma-se de uma fase para a outra. A temperatura permanece constante. Assim $c_P = T(\partial s/\partial T)_P$ diverge.

A divergência de κ_T e de c_P existem formalmente todas ao longo da curva de coexistência. Através dos locais de coexistência no plano $P - T$ ambos κ_T e c_P são descontínua nuas, saltando de um valor finito para um outro passando Através de um inifinidade intermediària de valores (no estado de fase mista), veja fig. (10.5)

Figura (10.5)

Descontinuidade e divergência de suscetibilidades generalizadas Através de um local de coexistência. A abscissa pode ser ou T ou P, ao longo de uma linha cruzando os locais de coexistência no palno $T - P$.

Quando o ponto de cruzamento da curva de coexistência é escolhido mais próximo ao ponto crítico, a teoria clássica de Landau prever que o “salto"de κ_T deve decrescer mas que o infinito intermediàrio deve permanecer. Esta descrição é correta exceto que muito próximo ao ponto crítico, naquela região de comportamento não clássica dominada pela intervenção de flutuações. Contudo, o comportamento qualitativo permanece similar – uma divergência de κ_T no ponto crítico, embora de uma forma funcional alterada.

A capacidade calorífica comporta-se de algum modo diferentemente. Como veremos mais tarde, a teoria de LAndau prever que quando o ponto crítico é aproximado ambos o salto na capacidade calorífica e a divergência intermediària deveriam desaparecer a grande distância. De fato a divergência permanece, embora seja uma divergência mais fraca que aquela de κ_T.

10.3 Parâmetros de ordem e expoentes críticos

Embora a teoria clássica de Landau de transições críticas não tenha tido quantitativamente sucesso, ela introduziu vários conceitos centrais. Uma observação particularmente crucial de Landau foi que em qualquer transição de fase existe um “parâmetro de ordem"que pode ser aassim definido de modo que seja zero na fase de altas temperaturas e não nulo na fase de baixas temperaturas. parâmetros de ordem para várias transições de segunda ordem estão listados na Tabela (10.1). O caso mais simples, e o exemplo prototípico, é dado pela transição da fase paramagnética para a ferromagnética (ou seu análogo elétrico). Um parâmetro de ordem apropriado é o momento magnético, que mede o alinhamento cooperativo dos momentos de dipolo atômicos ou momentos de dipolo moleculares.

Uma outra transição simples e instrutiva é a transição “ordem-desordem"que ocorre, por exemplo, na liga cobre-zinco (Cu–Zn). A estrutura cristalina deste material é a “cúbica de corpo centrado", que pode ser visualizada como sendo composta de duas subredes cúbicas simples interpenetrantes. Por conveniência nos referimos a uma das subredes como a subrede A e a outra como a subrede B. A altas temperaturas os átomos de Cu e Zn da liga estão aleatoriamente localizados, de modo que qualquer ponto de rede particular é igualmente provàvel de de ser populado por um átomo de cobre ou de zinco. Quando a temperatura é abaixada, ocorre uma transição de fase tal que os átomos de cobre prefencialmente populam uma subrede e os átomos de zinco preferencialmente populam a outra subrede. Imediatamente abaixo da temperatura de transição esta preferência é muito insignificante, mas com o descréscimo da temperatura a segregação em subredes aumenta. A temperatura zero uma das subredes está inteiramente ocupada por átomos de cobre e a outra subrede está inteiramente ocupada por átomos de zinco. Um parâmetro de ordem apropriado é $(N_{Zn}^{A} - N_{Cu}^{A})/N^{A}$, ou a diferença entre a fração de sítios A ocupados por átomos de zinco e a fração ocupada por átomos de cobre. Acima da temperatura de transição o parâmetro de ordem é zero; ele torna-se não nulo na temperatura de transição; e torna-se ou $+1$ ou -1 em $T = 0$.

Quando na transição ordem–desordem, o parâmetro de ordem pode sempre ser escolhido como tendo magnitude unitària na temperatura zero; é então “normalizado". No caso ferromagnético o parâmetro de ordem normalizado é $I(T)/I(0)$; enquanto o parâmetro extensivo é o momento magnético $I(T)$.

Rapidamente relembremos a discussão na seção (3.8) sobre variáveis não vinculàveis. Como apontado, algumas vezes acontece que um parâmetro intensivo formalmente definido não possui uma observação física. O sistema liga cobre-zinco é um desses casos. Ao contràrio do caso derromagnético (em que o parâmetro de ordem é o momento magnético I e o parâmetro intensivo $\partial U/\partial I$ é o campo magnético B_e), o parâmetro de ordem da liga cobre-zinco é $(N_{Zn}^{A} - C_{Cu}^{A})$ mas o parâmetro intensivo não possui uma observação física. Assim o tratamento termodinâmico do sistema Cu–Zn exige que o parâmetro intensivo seja sempre atribuido o valor zero. Similarmente o parâmetro intensivo conjugado ao parâmetro de ordem da transição superfluido ^{4}He deve ser tomado como zero.

A identificação do pâmetro de ordem, e o reconhecimento que várias suscetibilidades generalizadas divergem no ponto crítico, motiva a definição de um conjunto de “expoentes críticos"que descrevem o comportamento destas quantidades na região crítica.

No contexto termodinâmico existem quatro expoentes críticos básicos, definidos como segue.

A capacidade calorífica molar (c_V no vaso fluido ou c_{B_e} no caso magnético diverge no ponto crítico com expoentes α acima de T_{cr} e α' abaixo de T_{cr}

$$c_v \text{ ou } c_{B_e} \sim (T - T_{cr})^{-\alpha} \qquad (T > T_{cr}) \tag{10.3}$$

$$c_v \text{ ou } c_{B_e} \sim (T_{cr} - T)^{-\alpha'} \qquad (T < T_{cr}) \tag{10.4}$$

As “suscetibilidades generalizadas", $\kappa_T = -(\partial v/\partial P)_T/v$ no caso fluido ou $\chi_T = \mu_0(\partial I/\partial B_e)_T/v$ no caso magnético, diverge com expoentes γ e γ'.

$$\kappa_T \text{ ou } \chi_T \sim (T - T_{cr})^{-\gamma} \qquad (T > T_{cr}) \tag{10.5}$$

$$\kappa_T \text{ ou } \chi_T \sim (T_{cr} - T)^{-\gamma'} \qquad (T < T_{cr}) \tag{10.6}$$

Ao longo da curva de coexistência o parâmetro de ordem varia como $(T_{cr} - T)^{\beta}$

$$\Delta v \quad \text{ou} \quad I \sim (T_{cr} - T)^{\beta} \qquad (T < T_{cr}) \tag{10.7}$$

e, naturalmente, o parâmetro de ordem anula-se para $T > T_{cr}$. Observe que um linha (prime) indica $T < T_{cr}$ para os expoentes α' e γ'; enquanto β pode ser definido apenas para $T < T_{cr}$ de modo que uma linha (prime) é desnecessário.

Finalmente, sobre a isoterma crítica (isto é, para $(T = T_{cr})$ o parâmetro de ordem e seu correspondente parâmetro intensivo satisfaz a relação

$$I \sim B_e^{1/\delta} \qquad \text{ou} \qquad \Delta v \sim (P - P_{cr})^{1/\delta} \tag{10.8}$$

a qual define o expoente δ.

Além disso existem vários expoentes críticos definidos em termos de conceitos da mecânica estatística estando fora do domínio da termodinâmica macroscópica. Talvez o mais significativo destes expoentes adicionais descreva o alcance das flutuações, ou o tamanho das regiões correlacionadas dentro do sistema. As flutuações dos comprimentos de onda longos dominam próximo ao ponto crítico, e o alcance das regiões correlacionadas divergem.

Este início de comportamento correlacionado de longo alcance é a chave para a solução mecânico estatístico (ou “grupo de renormalização") do problema. Porque grandes regiões estão tão intimamente correlacionadas, os detalhes da estrutura atômica particular do material específico torna-se de importância secundària! A estrutura atômica é assim mascarada por correlações de longo alcance que grandes famílias de materiais comportam-se de maneira semelahnte – um fenômeno conhecido como “universalidade", ao qual retornaremos subsequentemente.

10.4 Teoria clássica na região crítica: a teoria de Landau

A teoria clássica de Landau, que calcula os expoentes críticos, fornece o padrão de expectativa com o qual podemos comparar ambos as observações experimentais e os resultados da teoria do grupo de renormalização.

Consideremos um sistema no qual o parâmetro de ordem não normalizado é ϕ. Temos em mente, talvéz, a magnetização de um cristal uniaxial (no qual os dipolos são igualmente prováveis de apontarem " para cima (up)"ou "para baixo (down)"acima da temperatura de transição), ou a liga binària Cu–Zn. O potencial de Gibbs G é uma função de T, P, ϕ, N_1, N_2, ..., N_r

$$G = G(T, P, \phi, N_1, N_2, \ldots, N_r). \tag{10.9}$$

Na vizinhança imediata do ponto crítico o parâmetro de ordem é pequeno, sugerindo uma espansão em série de potência de phi

$$G = G_0 + G_1\phi + G_2\phi^2 + G_3\phi^3 + \ldots \tag{10.10}$$

onde G_0, G_1, G_2, ... são funções de T, P, ϕ, N_1, N_2, ..., N_r. Para o sistema magnético ou a liga binària a simetria dos problemas imediatamente exlui os termos ímpares, exigindo que o potencial de Gibbs seja par em ϕ; não existe *a priori* diferença entre spins para cima e spins para baixo, ou entre subredes A e B. (Este raciocínio é um precursor e prototipo de argumentos de simetria mais elaborados em sistema mais complexos.)

$$G(T, P, \phi, N_1, N_2, \ldots, N_r) = G_0 + G_2\phi^2 + G_4\phi^4 + \ldots \tag{10.11}$$

Cada dos coeficientes de espansão é uma função de T, P e dos N_j; $G_n = G_n(T, P, \phi, N_1, N_2, \ldots, N_r)$. Agora concentraremos nossa atenção sobre a curva de coexistência extrapolada – a curva tracejada da fig. (10.3). Ao longo desta curva P é uma função de T e o todos os números de moles são constantes, de modo que cada dos coeficientes de espansão G_n é efetivamente uma função de T apenas. Correspondentemente, G é efetivamente uma função de T e ϕ.

A forma de $G(T, \phi)$ como uma função de ϕ, para ϕ pequenos, é mostrado na fig. (10.6) para as quatro combinações possíveis de sinais de G_2 e G_4.

Figura (10.6)

possíveis formas de $G(T, \phi)$ para vários sinais dos coeficientes de espansão.

Um ponto sobre a curva de coexistência extrapoldada (" além"do ponto crítico) está na região de estabilidade de uma única fase onde o potencial de Gibbs possui um mínimo simples. Deste fato concluimos que $G_2(T)$ é positivo. Estabilidade para grandes flutuações implica também que $G_4(T)$ seja positivo. Quando o ponto de interesse aproxima-se e então passa-se do ponto crítico, ao longo da curva de coexistência, a curvatura $G_2(T)$ passa Através do zero e torna-se negativo (fig. (10.6)). A função $G_4(T)$ normalmente permanece psitivo. *A temperatura crítica é vista simplesmente como a temperatura na qual G_2 pouui um zero.*

A mudança de sinal em G_2 no ponto crítico implica que uma espansão em série de G_2 em potências de $(T - T_c)$ tem a forma

$$G_2[T, P(T)] = (T - T_{cr})G_2^0 + \text{ termos de ordem } (T - T_{cr})^2 + \ldots \tag{10.12}$$

Agora, faça o parâmetro intensivo conjugado ϕ ter o valor zero.No caso magnético, em que ϕ é o momento magnético normalizado, isto implica que não existe campo magnético externo, enquanto na liga binària o parâmetro intensivo é automaticamente zero. então, em qualquer tipo de caso

$$\frac{\partial G}{\partial \phi} = 2(T - T_{cr})G_2^0\phi + 4G_4\phi^3 + \ldots = 0 \tag{10.13}$$

Esta equação possui soluções diferentes acima e abaixo de T_{cr}. Para $T > T_{cr}$ a única solução real é $\phi = 0$.

$$\phi = 0 \qquad (\text{para } T > T_{cr}) \tag{10.14}$$

Abaixo de T_{cr} a solução $\phi = 0$ corresponde a um máximo em vez de um valor mínimo de G (relembre Fig. (10.6)), mas exsites duas soluções reais correspondendo ao mínimo

$$\phi = \pm \left[2\frac{G_2^0}{G_4}(T_{cr} - T) \right]^{1/2}, \qquad (T \lesssim T_{cr}) \tag{10.15}$$

Esta é a conclusão básica da teoria clássica de pontos críticos. *O parâmetro de ordem* (momento magnético, diferença de ocupação por átomos de zinco e cobre na subrede A, etc)*torna-se espontaneamente nulo e cresce como* $(T_{cr} - T)^{1/2}$ *para temperaturas baixo de* T_{cr}*. O expoente crítico* β*, definido na equação (10.7), portanto é calculado classicamente como tendo o valor* $1/2$.

$$\beta(\text{clássico}) = 1/2 \tag{10.16}$$

Em contraste, experimentos indicam que para vários ferromagnetos ou fluidos o valor de β está na vizinhança de 0.3 a 0.4.

Na equação (10.13) supomos que o parâmetro conjugado a ϕ é zero; isto foi ditado por nosso no valor espontâneo de ϕ abaixo de T_{cr}. Agora procuramos o comportamento da "suscetibilidade"χ_T para temperaturas abaixo de T_{cr}, χ_T sendo definido por

$$\chi_T^{-1} = N \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} \right)_{T, \phi \to 0} \tag{10.17}$$

No caso magnético χ_T^{-1} é igual a $N(\partial B_e/\partial I)_{T, I \to 0}$ de modo que $\mu_0 \chi_T$ é a familiar suscetibilidade magnética molar (mas no presente contexto não estaremos preocupados com o fator constante μ_0). então

$$\frac{1}{N}\chi_T^{-1} = 2(T - T_{cr})G_2^0 + 12G_4\phi^2 + \ldots \tag{10.18}$$

ou tomando $\phi \to 0$ de acordo com a definição 10.17,

$$\frac{1}{N}\chi_T^{-1} = 2(T - T_{cr})G_2^0 + \ldots \qquad T \gtrsim T_{cr} \tag{10.19}$$

Este resultado calcula o valor clássico do expoente γ (equação (10.5)) como unitàrio

$$\gamma(\text{clássico}) = 1 \tag{10.20}$$

Novamente, para ferromagnetos e para fluidos os valores medidos de γ estão na região de 1.2 a 1.4.

Para $T < T_{cr}$ o parâmetro de ordem ϕ torna-se não nulo. Inserindo a equação (10.5) para $\phi(T)$ na equação (10.18)

$$\begin{aligned} \frac{1}{N}\chi_T^{-1} &= 2(T-T_{cr})G_2^0 + 12G_4 \times \left[\frac{1}{2}\frac{G_2^0}{G_4}\right](T_{cr}-T) + \ldots \\ &= 4(T_{cr}-T)G_2^0 + \ldots \end{aligned} \tag{10.21}$$

Concluimos portanto que o valor clássico de γ' é a unidade (relembre a equação (10.6)). Novamente isto não concorda com o experimento, que produz valores de γ' na região de 1.0 a 1.2.

Os valores dos expoentes críticos que seguem da teoria de Landau estão listados, por conveniência, na Tabela 10.2.

TABELA (10.2)

Expoentes críticos; valores clássicos e intervalo aproximado de valores observados

Expoente	*Valor clássico*	*Intervalo aproximado dos valores observados*
α	0	$-0.2 < \alpha < 0.2$
α'	0	$-0.2 < \alpha' < 0.3$
β	1/2	$0.3 < \beta < 0.4$
γ	1	$1.2 < \gamma < 1.4$
γ'	1	$1 < \gamma' < 1.2$
δ	3	$4 < \delta < 5$

Exemplo

É instrutivo calcular os valores clássicos dos expoentes críticos para um sistema com uma dada equação fundamental definida, daí corroborando a análise mais geral de Landau. Calcule os índices críticos para um sistema descrito pela equação de estado de van der Waals.

solução

Do Exemplo 1 da seção (9.4), a equação de estado de van der Waals pode ser escrita em "variáveis reduzidas";

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v}-1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}$$

onde $\tilde{P} =\equiv P/P_{cr}$ e de forma semelhante para $\tilde{T}$ e $\tilde{v}$. então, definindo

$$p = \tilde{P} - 1 \qquad \hat{v} = \tilde{v} - 1 \qquad \varepsilon \equiv \tilde{T} - 1$$

e multiplicando a equação de van der Waals por $(1+\hat{v})^2$ obtemos[10]

$$2p(1 + \frac{7}{2}\hat{v} + 4\hat{v}^2 + \frac{3}{2}\hat{v}^3) = -3v^3 + 8\varepsilon(1 + 2\hat{v} + \hat{v}^2)$$

ou

$$p = -\frac{3}{2}\hat{v}^3 + \varepsilon(4 - 6\hat{v} + 9\hat{v}^2 + \ldots) + \ldots$$

[10]H. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford Univ. Press, New York and Oxford, 1971 (sect. 5.5).

Se $\varepsilon = 0$ (isto é $T = T_{cr}$) então $\hat{v}$ é proporcional a $(-p)^{\frac{1}{3}}$, de modo que o expoente crítico δ é identificado como $\delta = 3$.

Para calcular γ nós calculamos

$$\kappa_T^{-1} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\tilde{v}\left(\frac{\partial p}{\partial \tilde{v}}\right)_\varepsilon = 6\tilde{v}\varepsilon + \ldots$$

de onde segue que $\gamma = \gamma' = 1$.

Para calcular β relembremos que $\theta(\tilde{v}_g) = \theta(\tilde{v}_\ell)$, onde $\theta(\tilde{v})$ é definida pela última equação no Exemplo 2, pagina 241.

$$\begin{aligned}\theta(\tilde{v}) &\equiv \ln(3\tilde{v}-1) - (3\tilde{v}-1)^{-1} + 9/(4\tilde{v}T).\\ &= \ln(3\hat{v}+2) - (3\hat{v}+2)^{-1} + \frac{9}{4}(\hat{v}+1)^{-1}(\varepsilon+1)^{-1}\\ &= \ln 2 + \frac{7}{4} + \frac{9}{16}\hat{v}^3 + \frac{9}{4}\varepsilon(1+\varepsilon+\hat{v}-\hat{v}\varepsilon-\hat{v}^2+\ldots)\end{aligned}$$

então, de $\theta(\tilde{v}_g) = \theta(\tilde{v}_\ell)$ determinamos que

$$\frac{1}{4}(\hat{v}^2 + \hat{v}_g\hat{v}_\ell + \hat{v}_\ell + 4\varepsilon - 6\varepsilon(\hat{v}_g + \hat{v}_\ell) = 0$$

Estas duas últimas equações constituem duas equações nas incógnitas $\hat{v}_g$ e $\hat{v}_\ell$. Eliminando $(\hat{v}_g + \hat{v}_\ell)$ ficamos com uma equação simples em $\hat{v}_g - \hat{v}_\ell$; determinamos

$$\hat{v}_g - \hat{v}_\ell = 4(-\varepsilon)^{\frac{1}{2}} + \ldots$$

que identifica o expoente crítico β como $1/2$.

Os expoentes críticos restantes são α e α', referindo-se à capacidade calorífica. A equação de estado de van der Waals sozinha não determina a capacidade calorífica, mas podemos retornar ao “fluido ideal de van der Waals"definido na seção (3.5). Para este sistema a capacidade calorífica c_v é uma constante, com nenhuma divergência no ponto crítico, e $\alpha = \alpha' = 0$.

10.5 Raízes do problema no ponto crítico

O leitor pode muito bem perguntar como um argumento tão simples, direto e geral como aquele da seção precedente pode possivelmente levar a resultados incorretos. O erro está no próprio argumento, ou está mais profundo, nos próprios fundamentos da termodinâmica? Este enigma foi compartilhado pelos termodinamicistas por três décadas. Embora não possamos entrar aqui na teoria da renoramlização que solucionou o problema, pode ser útil no mínimo identificar a fonte da dificuldade. Para fazer isto retornaremos ao postulado mais central da termodinâmica – o postulado de entropia máxima. De fato este “postulado"é transcrição de algum modo muito simplificada dos teoremas da mecânica estatística. A super simplificação apresenta consequências siginificativas apenas quando as flutuações tornam-se dominantes – isto é, na região crítica.

O teorema crucial da mecânica estatística calcula a probabilidade de flutuações em sistemas compostos fechados (ou em sistemas em contato com reservatórios apropriados). Em particular, para um sistema composto fechado a energia de um dos subsistemas flutua, e a probabilidade que em qualquer instante dado ela tenha o valor E, é proporcional a $\exp[S(E)/k_B)]$, onde S é a entropia do sistema composto. A energia média U é obtida desta densidade de probabilidade por um processo de média padrão.

Geralmente a densidade de probabilidade é muito "definida", ou estreita. A energia média então é muito aproximadamente igual a energia mais provàvel. A última é a mais facilmente obtida da distribuição de probabilidade, pois ela (isto é, *a energia mais provàvel) é simplesmente aquele valor de* E *que maximiza* $\exp[S(E)/k_B]$*), ou que maximiza a entropia* S.

O postulado básico da termodinâmica incorretamente identifica o valor mais provàvel da energia como o valor de equilíbrio ou médio!

Felizmente a densidade de probabilidade de sistemas macroscópicos é quase sempre extremamente estreita. Para uma densidade de probabilidade estreita o valor médio e o valor mais provàvel coincidem, e a termodinâmica clássica então é uma teoria válida. Contudo, na região crítica o mínimo do potencial termodinâmico torna-se muito achatado, a distribuição distribuição de probabilidade torna-se muito larga, e a distinção entre estado médio e estado mais provàvel pode tornar-se significativo.

Para ilustrar as consequências desta distinção próximo ao ponto crítico, a fig. (10.7) mostra esquematicamente o potencial de Gibbs como uma função do parâmetro de ordem ϕ para duas temperaturas muito ligeiramente abaixo de T_{cr} (com o parâmetro intensivo igual a zero). Apenas o ramo positivo de ϕ é mostrado, embora exista um ramo similar negativo para ϕ negativo (supomos que o sistema esteja no mínimo com $\phi > 0$). Para T_1 o potencial é achatado e assimétrico, e a densidade de probabilidade para o parâmetro de ordem flutuante (mostrado como linha tracejada) é correspondentemente largo e assimétrico. O valor médio ϕ_1^a de ϕ é deslocado para a esquerda do valor *mais provàvel* ϕ_1^{mp}. Para uma temperatura T_2 ainda mais afastada da temperatura crítica o poço potencial é quase simétrico próximo do seu mínimo, e a densidade de probabilidade é quase simétrica. O valor médio ϕ_2^a e o valor mais provàvel ϕ_2^{mp} são então quase idênticos. Quando a temperatura muda de T_1 para T_2 a variação classicamente prevista no parâmetro de ordem é $\phi_2^{mp} - \phi_1^{mp}$ enquanto a previsão mecânica estatística é $\phi_2^a - \phi_1^a$. Assim vemos que a termodinâmica clássica incorretamente prever a dependência com a temperatura do parâmetro de ordem quando a temperatura crítica é aproximada, e que esta falha está conectada com o achatamento e a natureza assimétrica do mínimo do potencial.

Para estender o raciocínio ligeiramente ainda mais, observamos que $\phi_2^{mp} - \phi_1^{mp}$ é menor que $\phi_2^a - \phi_1^a$ (fig. (10.7)). Isto é, a previsão da termodinâmica clássica do deslocamento em ϕ (para uma dada variação de temperatura) é menor que o deslocamento verdadeiro (isto é, que o deslocamento no valor médio de ϕ). Isto é consistente com a previsão clássica de $\beta = 1/2$ em vez do valor verdadeiro $\beta \simeq 1/3$, como indicado na inserção da fig. (10.7).

Esta discussão fornece, no mínimo, um duscernimento pictorial como a origem da falha da teoria clàasica de Landau. Ela não fornece sugestão da inaceridtàvel profundidade e beleza da "teoria do grupo de renormalização", a respeito do que mais tarde teremos apenas umas poucas observações a fazer.

10.6 Scaling e universalidade

Como mencionado no último paragrafo da seção (10.3), o efeito dominante que emerge na teoria do grupo de renormalização é o início de comportamento correlacionado de longo alcançe na vizinhança do ponto crítico. Isto ocorre devido as excitações com comprimentos de onda longos são mais facilmente excitada. Quando as flutuações crescem as flutuações com comprimentos de onda muito longos crescem mais rapidamente, e eles dominam as propriedades na região crítica. Dois efeitos resultam da dominação das flutuações correlacionadas de longo alcançe.

A primeira classe de efeitos é descrito pelo termo *escala* (scaling). Especificamente, a divergência das susceptibilidades e o crescimento do parâmetro de ordem estão ligados a divergência do alcançe das flutuações correlacionadas. Em vez de refletir a complexidade atômica completa do sistema, os diversos fenômenos críticos todos escalam para o intervalo das correlações divergentes *e dai para todos os outros*. Esta interrelação entre os expoentes críticos é mais economicamente afirmada na "hipótese de escala", o resultado fundamental da teoria do grupo de renormalização. Estes resultados afirmam que o termo dominante no potencial de Gibbs (ou um outro potencial termodinâmico, como apropriado a transição crítica considerada) na região do ponto crítico, é da forma

$$G_s \sim \mid T - T_{cr} \mid^{2-\alpha} f^{\pm}\left(\frac{B_e^{1+1/\delta}}{\mid T - T_{cr} \mid^{2-\alpha}}\right), \qquad (T \to T_{cr}) \tag{10.22}$$

Aqui usamos a notação magnética por conveniência, mas B_e pode ser interpretado geralmente como o parâmetro intensivo conjugado ao parâmetro de ordem ϕ. A forma funcional detalhada do potencial de Gibbs é descontínua nua Através da curva de coexistência, como esperado, e esta descontinuidade na forma é indicada pela notação $f^{\pm}$; a função f^{+} aplica-se para $T > T_{cr}$ e a função (diferente) f^{-} aplica-se para $T < T_{cr}$. Além do mais o potencial de Gibbs pode possuir termos "regulares"adicionais, os termos escritos na equação (10.22) sendo apenas a parte dominante do potencial de Gibbs no limite de aproximação ao pronto crítico.

O conteúdo essencial da equação (10.22) é que a quantidade $G_s/(T - T_{cr})^{2-\alpha}$ não é uma função de ambos T e $B - e$ separadamente, mas apenas da variaàvel simples $B_e^{1+1/\delta}/\mid T - T_{cr} \mid^{2-\alpha}$. Pode igualmente bem ser escrito como uma função do quadrado desta variável composta, ou de qualquer outra potência. Mais tarde escreveremos ela como uma função de $B_e/(T - T_{cr})^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}$.

A propriedade de escala expressa na equação (10.22) relaciona todas os outros expoentes críticos pelas relações universais aos dois expoentes α e δ, como agora demonstraremos. O procedimento é direto; simplesmente calculamos cada dos expoentes críticos da equação fundamental (10.22).

Primeiro calculamos o índice crítico α, para confirmar que o símbolo α aparecendo na equação (10.22) tem seu significado esperado. Para este propósito tomaremos $B_e = 0$. As funções $f^{\pm}(x)$ são supostas serem bem comportadas na região de $x = 0$, com $f^{\pm}(0)$ sendo constantes finitas. então a capacidade calorífica é

$$c_{B_e} \sim \frac{\partial^2 G_s(B_e = 0)}{\partial T^2} \sim (2-\alpha)(1-\alpha) \mid T - T_{cr} \mid^{-\alpha} f^{\pm}(0) \tag{10.23}$$

Dai o índice crítico para a capacidade calorífica, ambos acima e abaixo de T_{cr}, é identificado como igual ao parâmetro

α em G_s, portanto

$$\alpha' = \alpha \tag{10.24}$$

Similarmente, a equação de estado $I = I(T, B_e)$ é obtido da equação (10.22) por diferenciação

$$\begin{aligned} I &= -\frac{\partial G_s}{\partial B_e} \sim - \mid T - T_{cr} \mid^{2-\alpha} f'^{\pm} \left(\frac{B_e^{1+1/\delta}}{\mid T - T_{cr} \mid^{2-\alpha}} \right) \frac{\partial}{\partial B_e} \left(\frac{B_e^{1+1/\delta}}{\mid T - T_{cr} \mid^{2-\alpha}} \right) \\ &\sim -B_e^{1/\delta} f'^{\pm} \left(\frac{B_e^{1+1/\delta}}{\mid T - T_{cr} \mid^{2-\alpha}} \right) \end{aligned} \tag{10.25}$$

onde $f^{\pm}(x)$ denota $(d/dx)f^{\pm}(x)$. Novamente as funções $f'^{\pm}(0)$ são supostas finitas, e temos portanto corroborado que o simbolo δ possue seu significado esperado (como definido na equação (10.8)).

Para focalizar sobre a dependência com a temperatura de I e de χ, afim de calcular os expoentes críticos β e γ, é mais conveniente reescrever $f\pm$ como função $g^{\pm}$ de $B_e/(T - T_{cr})^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}$.

$$G_s \sim \mid T - T_{cr} \mid^{2-\alpha} g^{\pm} \left(\frac{B_e}{\mid T - T_{cr} \mid^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}} \right) \tag{10.26}$$

então

$$I = -\frac{\partial G_s}{\partial B_e} \sim \mid T - T_{cr} \mid^{(2-\alpha)/(1+\delta)} g'^{\pm} \left(\frac{B_e}{\mid T - T_{cr} \mid^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}} \right) \tag{10.27}$$

portanto

$$\beta = \frac{2 - \alpha}{1 + \delta} \tag{10.28}$$

Também

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial I}{\partial B_e} \sim \mid T - T_{cr} \mid^{(2-\alpha)(1-\delta)/(1+\delta)} g''^{\pm} \left(\frac{B_e}{\mid T - T_{cr} \mid^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}} \right) \tag{10.29}$$

dai

$$\gamma = \gamma' = (\alpha - 2)\frac{1 - \delta}{1 + \delta} \tag{10.30}$$

Assim todos os índices críticos foram calculados em termos de α e δ. Os valores observados dos índices críticos de vários sistemas são, naturalmente, consistentes com estas relações.

Como tinha sido observado anteriormente, existem duas consequências primárias da dominação das flutuações correlacionadas de longo alcance. Uma destas é a escala das propriedades críticas para o intervalo das correlações, dando origem as relações de escala entre os expoentes críticos. A segunda consequência é que os valores numéricos dos expoentes não dependem das características atômicas detalhadas do material particular, mas são novamente determinadas por propriedades muito gerais das flutuações divergentes. A teoria de grupo de renormalização demonstra que os valores numéricos dos expoentes de grandes classes de materiais são idênticos; os valores são determinados primariamente pela *dimensionalidade do sistema* e pela dimensionalidade do parâmetro de ordem.

A dimensionalidade do sistema é um conceito completamente autoevidente. Muitos sistemas termodinâmicos são tridimensionais. Contudo é possível estudar sistemas bidimensionaais tais como camadas monomoleculares adsorvidas sobre o substrato cristalino. Ou cadeias de polímeros unidimensionais podem ser estudadas. Um intervalo

cada vez maior de dimensões é disponível para os teóricos, que podem (e fazem) construir sistemas modelos mecânicos estatísticos em quatro, cinco, ou mais dimensões (e mesmo em números fracionàrios de dimensões!).

A dimensionalidade do parâmetro de ordem refere-se a natureza escalar, vetorial ou tensorial do parâmetro de ordem. O parâmetro de ordem da liga binària discutida na seção (10.3) é unidimensional (escalar). O parâmetro de ordem de um ferromagneto, que é o momento magnético, é um vetor e é de dimensionalidade três. O parâmetro de ordem de um supercondutor, ou de um superfluido ^{4}He, é um número complexo; tendo componentes reail e imaginària independentes é considerado bidimensional. E novamente modelos teóricos podem ser imaginados com outras dimensionalidades dos parâmetros de ordem.

Sistemas[11] com a mesma dimensionalidade espacial e com a mesma dimensionalidade de seus parâmetros de ordem são ditos estarem na mesma “classe de universalidade". E sistemas na mesma classe de universalidade possuem os mesmos valores de seus expoentes críticos.

PROBLEMAS

10.6-1. Mostre que as seguintes identidades mantem-se entre os índices críticos

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \qquad (\text{“}leideescaladeRushbrooke\text{”})$$

$$\gamma = \beta(\delta + 1) \qquad (\text{“}leideescaladeWidom\text{”})$$

10.6-2. São os valores clássicos dos expoentes críticos consistentes com as relações de escala?

[11] é suposto que as forças interatômicas no sistemas não são de alcançe infinito

Capítulo 11

O POSTULADO DE NERNST

11.1 O postulado de Nernst, e o princípio de Thomsen e Bertholot

)